



SÍNTESE, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS E SUA AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE AMÔNIA DA ÁGUA

Laylana Cornélio de Deus

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Elizabete Fernandes Lucas

Carla Michele Frota da Silva

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

SÍNTESE, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS
E SUA AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE AMÔNIA DA ÁGUA

Laylana Cornélio de Deus

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof.^a Elizabete Fernandes Lucas, Ph.D.

Dra. Carla Michele Frota da Silva, Ph.D.

Dr. Thiago Muza Aversa, Ph.D.

Dra. Bluma Guenther Soares, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Deus, Laylana Cornélio de

Síntese, Modificação e Caracterização de Resinas Poliméricas e sua Avaliação na Remoção de Amônia da Água/ Laylana Cornélio de Deus. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

IX, 55 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Elizabete Fernandes Lucas

Carla Michele Frota da Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 50-55.

1. Modificação e caracterização resina polimérica porosa 2. Adsorção de amônia da água. I. Lucas, Elizabete Fernandes *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Pós-Graduação Engenharia Metalúrgica e de Materiais III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE, MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS E SUA AVALIAÇÃO NA REMOÇÃO DE AMÔNIA DA ÁGUA

Laylana Cornélio de Deus

Dezembro/2018

Orientadores: Elizabete Fernandes Lucas

Carla Michele Frota da Silva

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho desenvolveu a modificação e caracterização de uma nova resina polimérica reticulada porosa (poli(glicidil metacrilato-co-divinilbenzeno)) com o objetivo de avaliar sua eficiência de remoção da amônia da água por adsorção comparando-a com resinas já conhecidas e utilizadas como: poli(estireno-co-divinilbenzeno) (STY-DVB) e divinilbenzeno (DVB). O objetivo dessa dissertação é sulfonar a resina GMA-DVB para que ela seja eficiente na adsorção de amônia na água com a finalidade de ser uma alternativa mais barata (quando comparada a STY-DVB e DVB) para o polimento de soluções aquosas contendo baixas concentrações de amônia, visando o enquadramento na técnica Feema, NT 202, R-10, 1986. Foram modificadas via reação de sulfonação as três resinas poliméricas previamente sintetizadas, utilizando tempos variáveis de reação. As resinas que apresentaram integridade após o processo de sulfonação e maior capacidade de troca foram: STY-DVB1 (capacidade de troca $Q = 3,35$ mmol/g), DVBS2 (capacidade de troca $Q = 2,70$ mmol/g) e GMA-DVBS2 (capacidade de troca $Q = 2,75$ mmol/g). Tais resinas foram caracterizadas, o que comprovou sua modificação química, e propriedades como porosidade. Em seguida foram testadas quanto sua capacidade de adsorver amônia no regime batelada em relação a variação de massa (0,05g, 0,1g, 0,3g, 0,7g e 1g) e em relação a influência na variação de tempo (5min, 10min, 15min, 30min e 60min). Concluiu-se após os testes que a resina GMA-DVBS2 é eficiente na adsorção de amônia da água, para os fins propostos, possuindo isotermas características de um material adsorptivo com macroporos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS, MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER
RESINS AND ITS EVALUATION IN THE REMOVAL OF AMMONIA FROM
WATER

Laylana Cornélio de Deus

December/2018

Advisors: Elizabete Fernandes Lucas

Carla Michele Frota da Silva

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work developed the modification and characterization of a new porous crosslinked polymer resin (poly (glycidyl methacrylate-co-divinylbenzene)) in order to evaluate its efficiency of removal of ammonia from water by adsorption comparing it with resins already known and used as : poly (styrene-co-divinylbenzene) (STY-DVB) and divinylbenzene (DVB). The objective of this dissertation is to sulfonate the GMA-DVB resin so that it is efficient in the adsorption of ammonia in the water in order to be a cheaper alternative (when compared to STY-DVB and DVB) for the polishing of aqueous solutions containing low concentrations of ammonia, for the technical specification Feema, NT 202, R-10, 1986. The three previously synthesized polymer resins were modified via the sulfonation reaction using variable reaction times. The resins that showed integrity after the sulfonation process and greater exchange capacity were: STY-DVB1 (exchange capacity $Q = 3.35 \text{ mmol / g}$), DVBS2 (exchange capacity $Q = 2.70 \text{ mmol / g}$) and GMA -DVBS2 (exchange capacity $Q = 2.75 \text{ mmol / g}$). Such resins were characterized, which proved their chemical modification, and properties as porosity. Then, their capacity to adsorb ammonia in the batch regime in relation to the mass variation (0.05g, 0.1g, 0.3g, 0.7g and 1g) and the influence on the time variation (5min, 10min, 15min, 30min and 60min). It was concluded after the tests that the GMA-DVBS2 resin is efficient in the adsorption of ammonia from the water, for the proposed purposes, possessing characteristic isotherms of an adsorptive material with macropores.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Contaminação de amônia na indústria de petróleo	5
3.2 Impactos da amônia no meio ambiente.....	6
3.3 Métodos de tratamento de água contendo amônia	9
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Equipamentos	24
4.3 Métodos	25
4.3.1 Modificação química das resinas com ácido sulfúrico	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Caracterização das resinas modificadas	31
5.2 Avaliação da reprodutibilidade e determinação do erro na determinação de amônia em amostras aquosas por analisador de íon seletivo amônia.....	37
5.3 Avaliação do desempenho das resinas no processo de batelada.....	38
5.2.1 Efeito da variação da massa de adsorvente	38
5.2.2 Efeito da variação do tempo de contato	40
5.2.3 Isotermas.....	42
5.2.4 Linearizações das isotermas de Langmuir.....	45
5.2.5 Linearização das isotermas de Freundlich.....	46
6. CONCLUSÕES	49
7. REFERÊNCIAS	50

Lista de figuras

Figura 1: Micrografia de microscopia óptica das pérolas da resina STY-DVB, classificada como porosa e com elevada área superficial devido ao aspecto leitoso (AVERSA, 2011).	22
Figura 2: Espectro de infravermelho da resina STY-DVB. Adaptado de (AVERSA, 2011).	22
Figura 3: Micrografia de microscopia óptica das pérolas de resina DVB (CLARISSE, 2005).	23
Figura 4: Micrografia de microscopia óptica das pérolas da resina GMA-DVB, classificada como porosa devido ao aspecto leitoso e com tamanho médio na ordem de 150 μm (AVERSA, 2014).	23
Figura 5: Espectro de infravermelho da resina GMA-DVB. Bandas em 848 cm^{-1} e 910 cm^{-1} relativas ao anel epoxídico e banda em 1730 cm^{-1} correspondente à ligação C=O da carbonila do GMA. Adaptado de (AVERSA, 2014).	24
Figura 6: Esquema de uma resina à base de estireno e divinilbenzeno sulfonada (Feito pelo autor).	32
Figura 7: Micrografias de microscopia óptica das resinas: (A): DVBS e (B): STY-DVBS1.	33
Figura 8: Micrografia de microscopia óptica para a resina GMA- DVB2	34
Figura 9: Micrografias de microscopia óptica para resina DVBS5, sulfonada por 24 horas.	34
Figura 10: Espectro da resina STY-DVBS2 (Feito pelo autor).	36
Figura 11: Espectro da resina GMA-DVBS2 (Feito pelo autor).	37
Figura 12: Gráfico da massa de resina polimérica versus eficiência de adsorção de amônia (Feito pelo autor).	39
Figura 13: Gráfico do tempo de contato da solução de amônia à 20ppm com 0,7g das resinas poliméricas versus eficiência de adsorção à 25°C (Feito pelo autor).	41
Figura 14: Isotermas de adsorção. (A) Isoterma da resina DVB. (B) Isoterma resina DVBS2. (C) Isoterma resina GMA-DVB. (D) Isoterma resina GMA-DVBS2 (E) Isoterma resina STY-DVBS1 (Feito pelo autor).	43
Figura 15: Isotermas obtidas para as resinas GMA-DVB, GMA-DVBS2, STY-DVBS1 e DVB e DVBS2 (Feito pelo autor).	44

Figura 16: Linearizações das isotermas de Langmuir: **(A)** Linearização de Langmuir para resina DVBS. **(B)** Linearização de Langmuir para resina DVBS2. **(C)** Linearização de Langmuir para resina GMA-DVB. **(D)** Linearização de Langmuir para resina GMA-DVBS2 (Feito pelo autor). **(E)** Linearização de Langmuir para resina STY-DVBS1 ... 45

Figura 17: Linearizações das isotermas de Freundlich: **(A)** Linearização de Freundlich para resina DVBS. **(B)** Linearização de Freundlich para resina DVBS2. **(C)** Linearização de Freundlich para resina GMA-DVB. **(D)** Linearização de Freundlich para resina GMA-DVBS2 **(E)** Linearização de Freundlich STY-DVBS1..... 47

Lista de tabelas

Tabela 1: Comparação da modificação química entre os reagentes acetilsulfato e lauril sulfato, com os resultados da microanálise elementar e capacidade de troca	16
Tabela 2: Descrição das matrizes de PS-DVB, indicando o grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o efeito da matriz na capacidade de sulfonação Q (mmol g ⁻¹) das resinas sulfoaciladas	17
Tabela 3: Dados de porosidade das resinas utilizadas nesta Dissertação	24
Tabela 4: Capacidade de troca iônica Q (mmol/g) das resinas modificadas	31
Tabela 5: Tamanho de partícula da resina STY-DVBS1	35
Tabela 6: Tamanho de partícula da resina DVBS2	35
Tabela 7: Tamanho de partícula da resina GMA-DVBS2	35
Tabela 8: Porosidade das resinas	35
Tabela 9: Resultado de análise de amônia em água	38
Tabela 10: Parâmetros do modelo de Langmuir de adsorção de amônia das resinas DVBS2, STY-DVBS1, GMA-DVB, GMA-DVBS2, concentração inicial da solução 20 ppm, massas 0,05 a 1 g, tempo de contato 15 minutos	46

1. INTRODUÇÃO

A exploração de um campo de petróleo agrega diversos estudos preliminares. Esses estudos englobam desde a descoberta da jazida, a análise da estimativa da reserva, o cálculo do volume de óleo recuperável do campo até a declaração de viabilidade econômica. Após o campo ser declarado viável inicia-se de fato a fase de exploração com a definição dos locais onde os poços serão perfurados, completados e canhoneados, dando início a fase de produção do óleo (THOMAS, 2004).

Inicialmente, o petróleo é recuperado de forma primária, ou seja, produzido pela própria energia do reservatório. A medida que o petróleo é produzido há uma dissipação dessa energia devido à descompressão dos fluidos no reservatório e pelas resistências encontradas devido às forças viscosas e capilares presentes no meio poroso. O consumo dessa energia primária altera o equilíbrio do reservatório refletindo-se principalmente no decréscimo da pressão, alteração da temperatura e conseqüentemente na produtividade dos poços. Devido a essas mudanças acontecem separações entre as fases do petróleo (gás, água e óleo), as quais são produzidas simultaneamente, além da precipitação de asfaltenos e parafinas (ROSA, 2006; LUCAS; FERREIRA; KHALIL, 2014; FARAH, 2013).

Com a finalidade de manter a pressão do reservatório acima da pressão de bolha, visando a manutenção da produtividade e redução da separação de fases do petróleo, inicia-se então a suplementação dessa energia primária a partir de métodos de recuperação secundária, como, por exemplo, a injeção de água e/ou de gás aumentando assim gradativamente o percentual de água produzida (ROSA, 2006).

A água produzida durante a exploração do petróleo (água oleosa) apresentará composição variada em cada poço devido aos diferentes tipos de formações geológicas, a composição do petróleo e os aditivos utilizados durante sua produção, devendo assim ser tratada para a reinjeção ou descarte (LUCAS et. al., 2009; CAVALCANTE 2012). Além da água oleosa, outra classe de rejeito aquoso produzido pela indústria petrolífera que necessita de tratamento é a água de refinaria que provem dos variados processos pelo qual o óleo é submetido nas etapas de refino.

Sendo assim são esperados tanto na água produzida, quanto na água de refinaria contaminantes que podem causar danos irreversíveis ao meio ambiente que se descartados em elevada quantidade como, por exemplo a amônia podendo acarretar um processo conhecido como eutrofização (TOXIDADE DA AMÔNIA, 2018).

No Brasil segundo Barboza, 2001, devido ao petróleo ser rico em substâncias nitrogenadas sua extração e seu tratamento geram efluentes contendo elevadas concentrações de amônia comumente atingindo acima de 200 mg/L.

Visando controlar o descarte de substâncias prejudiciais ao meio ambiente como o nitrogênio amoniacal, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) o órgão consultivo e deliberativo que estabelece normas, critérios e padrões relativos ao controle da emissão de substâncias potencialmente prejudiciais no meio ambiente define na Resolução 357/2005 uma concentração máxima de 20 mililitros de amônia por litro de efluentes em corpos hídricos receptores. Entretanto no estado do Rio de Janeiro a norma técnica Feema, NT 202, R-10, 1986, que se aplica aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, inclusive a rede pública de Esgotos define como teor máximo 5 mililitros de amônia por litro no descarte de efluentes.

Atualmente as principais tecnologias utilizadas para remoção de amônia dos efluentes aquosos são: tratamentos biológicos, arraste com ar (*Air Stripping*), extração por solventes, e troca iônica. Todas apresentam vantagens e desvantagens que devem ser levadas em consideração durante a escolha do melhor tratamento para a remoção de amônia, levando em consideração o teor de amônia presente no efluente a ser tratado (TCHOBANOGLIOUS, BURTON, STENSEL, 2003; TOXIDADE DA AMÔNIA, 2018).

A remoção de amônia via tratamento biológico, arraste com ar, extração por solvente e eletrólise são comumente aplicadas no tratamento de efluentes quando o teor total de amônia é elevado, não sendo eficiente em soluções cuja concentração inicial de amônia é baixa. Entretanto para o descarte desse efluente se faz necessário um “polimento” dessa água a partir de processos de troca iônica para que a concentração de

amônia atinja um patamar menor ou igual a 5 mL/L respeitando o teor máximo desse íon permitido no descarte de efluente em corpos hídricos no estado do Rio de Janeiro.

Atualmente o processo de “polimento” da água contaminada com amônia é realizado a partir de métodos adsorptivos utilizando zeólitas ou resinas poliméricas porosas de troca iônica. As vantagens do uso de resinas poliméricas porosas baseiam-se na facilidade de dessorção podendo ser utilizada em mais de um ciclo de tratamento e na seletividade adquirida pela escolha dos monômeros formadores da resina e a partir de reações de modificações químicas posteriores a sua obtenção nas quais são inseridos grupos ácidos ou básicos com o objetivo de aumentar a afinidade química com o íon a ser adsorvido e conseqüentemente a eficiência de adsorção (TCHOBANOGLIOUS, BURTON, STENSEL, 2003; PAN et. al., 2009; KUNDU, 2013; AVERSA, 2014).

Tendo em mente que a escolha do monômero para a síntese da resina polimérica reticulada porosa e a sua posterior modificação química influenciam diretamente na eficiência da remoção de amônia da água e segundo descrito na literatura a resina polimérica mais comumente utilizada no processo de troca iônica para adsorção de amônia é sintetizada a partir dos monômeros de estireno e divinilbenzeno apresentando assim um custo elevado, torna-se necessária a investigação de novas resinas com custo mais baixo e eficiência maior ou igual. Assim, o objetivo dessa dissertação é sintetizar, modificar e caracterizar uma nova resina polimérica reticulada porosa (poli(glicidil metacrilato-co-divinilbenzeno)) que apresente maior ou igual eficiência de remoção da amônia da água, visando o enquadramento da concentração máxima de amônia no efluente aquoso permitida por lei no estado do Rio de Janeiro (5mg/L) para o descarte e com custo reduzido (MARCE et. al., 1998; LEON-GONZALEZ e PEREZ-ARRIBAS, 2000, AVERSA, 2011).

2. OBJETIVOS

Essa dissertação tem como objetivo principal a síntese, modificação, caracterização da resina polimérica porosa reticulada de poli(estireno-co-divinilbenzeno) sulfonada comparando sua eficiência na remoção de amônia da água frente a resina polimérica porosa reticulada de poli(glicidil-co-divinilbenzeno) sulfonada.

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar via polimerização em suspensão a resina porosa reticulada a base de poli(glicidil-co-divinilbenzeno) e modifica-la utilizando grupos sulfônicos, a partir de reação de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado.
- Caracterizá-las quanto ao seu aspecto morfológico através de microscopia óptica, porosidade, capacidade de troca e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Avaliar a eficiência de remoção de amônia da água da resina sintetizada nos processos de tratamento em batelada e coluna
- Comparar os resultados de adsorção obtidos com uma resina a base de poli(estireno-co-divinil-benzeno), denominada de SSdT03 previamente sintetizada.
- Relacionar os modelos termodinâmicos de adsorção (Langmuir e Freundlich) aplicados aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção de amônia em função da variação da massa e do tempo de ambas as resinas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo destina-se a fundamentação teórica dos principais temas que serão abordados nesta dissertação.

3.1 Contaminação de amônia na indústria de petróleo

Durante a produção de óleo e gás de poços onshore e offshore gera-se grande quantidade de água, sendo chamada de água produzida (SOLTANI, 2010; THOMAS, 2001). Outras indústrias, como refino, petroquímica e de transporte também geram água produzida. A quantidade de água produzida varia com a formação geológica, localização geográfica e tempo de vida do poço explorado (BADER, 2007). Na produção de óleo o volume de água oleosa aumenta com a maturidade dos poços. Em oposição, na produção de gás o volume desta água diminui com o tempo de vida do poço (CAVALCANTE, 2012). A água produzida deve ser tratada a fim de se recuperar o óleo presente nela e posteriormente esta água pode ser usada no processo de recuperação do óleo, sendo chamada de água de injeção ou pode ser descartada (THOMAS, 2001).

A água produzida é constituída de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos da classe do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos poliaromáticos, ácidos orgânicos, compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados, alquilfenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e compostos inorgânicos, como metais, íons e sais (THOMAS, 2001; YOUNKER; WALSH, 2014). Dentre os elementos e íons presentes na água produzida, estão o sódio, cloreto, cálcio, magnésio, potássio, sulfato, brometo, bicarbonato, iodeto, boro e amônia (LIMA; WILDHAGEN; CUNHA, AFONSO, 2009; PATIL, 2015).

A amônia tem sido encontrada na água produzida analisada em diversas partes do mundo. Já foi registrada na água produzida brasileira a concentração de amônia na faixa de 22 a 800 mg/L (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2014). A concentração média do íon amônio NH_4^+ na água produzida proveniente da Bacia de Campos no norte do estado do Rio de Janeiro, Brasil, foi de 103 mg/L (LIMA; WILDHAGEN; CUNHA, AFONSO, 2009).

O refino de petróleo e a indústria petroquímica geram uma grande quantidade de rejeito, que possuem amônia, enxofre, fenóis e metais (KRIIPSALU; MAERQUES; MAASTIK, 2008; CONEGLIAN et al., 2002). As águas residuais produzidos da fratura hidráulica incluem fluido de refluxo, fluidos que retornam a superfície imediatamente após a fratura hidráulica e água produzida. Estima-se que cada poço não convencional de gás xisto gere um volume entre 3.500 e 7.200 m³ de águas residuais durante seu tempo de vida. Na Pensilvânia, o volume total de águas residuais de poços de óleo e gás foi estimado em 3.000-5.000 milhões de litro por ano em 2011 e 2012. Afere-se que 22.000 milhões de litro de água produzida são descartadas em águas superficiais nos Estados Unidos, principalmente 56% no Alabama (HARKNESS et al., 2015).

Uma vez que efluentes ricos em amônio e haletos impactam negativamente em organismos aquáticos, fez-se uma avaliação sistemática da concentração dos íons I⁻ e NH₄⁺ em fluidos de refluxo de fratura hidráulica não convencional provenientes dos poços de Marcellus e Fayetteville, combinado com dados de água produzida de poços de óleo e gás da Bacia do Appalachian. As concentrações de NH₄⁺ mais altas foram encontradas pela Formação da Silurian Oneida (63 a 432 mg/L), enquanto que as concentrações mais baixas estavam nas Formações de Devonian. Dados de refluxo de Fayetteville tiveram concentração de NH₄⁺ relativamente baixa, cerca de 7 a 22 mg/L. A concentração de NH₄⁺ em água produzida de ambas as bacias foram elevadas comparada à água de refluxo, resultando provavelmente da diluição da água de formação com baixa quantidade NH₄⁺ da água doce durante a fratura hidráulica (HARKNESS et al., 2015).

3.2 Impactos da amônia no meio ambiente

O nitrogênio amoniacal envolve a forma gasosa NH₃, chamada de amônia, e a forma ionizada NH₄⁺, denominada íon amônio. A reação abaixo mostra o equilíbrio entre a mônia dissolvida e o íon amônio (FERREIRA, HARTWIG, ROCHA-FILHO, 1997).

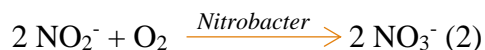
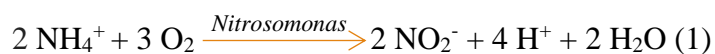


O equilíbrio da reação depende da concentração do íon hidroxila, OH⁻, que está diretamente relacionado ao pH da solução, de maneira que em valores de pH acima de 9,25 o equilíbrio é deslocado para a direita e a espécie predominante é o NH₃

(FERREIRA, HARTWIG, ROCHA-FILHO, 1997). O nitrogênio dissolvido em água na forma não-ionizada (NH₃) e o cátion amônio (NH₄⁺) constituem o nitrogênio amoniacal total (NAT). A toxicidade do NAT em organismos aquáticos é atribuída especificamente a amônia ao invés do íon amônio (HARKNESS et al., 2015). A maioria das membranas biológicas são permeáveis a amônia, mas relativamente impermeáveis aos íons amônio. Assim, a toxicidade do NAT no meio ambiente aumenta com o pH da água porque este é diretamente proporcional a quantidade de NH₃ na água (RANDALL; TSUI, 2002)

O descarte e/ou a liberação acidental de águas residuais de poços de óleo e gás com níveis elevados de halogenetos e íon amônio pode promover a formação de subprodutos de desinfecção tóxicos nas empresas de água potável a jusante de áreas de descarte ou de derramamento acidental porque o amônio será transportado. O alto teor de NH₃ em águas superficiais também pode afetar a desinfecção com cloro em plantas de tratamento de água potável (HARKNESS et al., 2015).

A conversão autotrófica de amônia em nitrito e nitrato requer oxigênio, conforme as reações abaixo:



A nitrificação da amônia é feita em duas etapas: (1) oxidação da amônia a nitrito e (2) oxidação do nitrito a nitrato, por atividades das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Portanto, o nitrogênio amoniacal lançado reduzirá drasticamente os níveis de oxigênio dissolvido em rios e estuários. Além disso, o nitrogênio é essencial para o crescimento de algas, de modo que o nitrogênio amoniacal descarregado sempre causa crescimento de algas, prejudicando o ambiente aquático (FANG; CHOU; HUANG, 1993).

Estudos têm comprovado que os efeitos da toxicidade da amônia no exercício, alimentação estresse dos peixes. Espécies de peixes mostraram diminuição linear significativa na velocidade crítica de natação com o aumento dos níveis de amônia da água, provavelmente devido a uma diminuição mediada por amônia no potencial de membrana muscular e / ou uma alteração no metabolismo muscular. Os peixes possuem mecanismos para protegê-los de alimentação prejudicial. Então, se forem expostos a alta

concentração de amônia no meio externo, eles param de se alimentar. Nos peixes, o estresse resulta em um aumento nos níveis de cortisol estimulando a glicogênese e gliconeogênese, bem como aumento do catabolismo protéico e produção de amônia. Estudos mostram que peixes estressados são mais sensíveis à amônia externa do que os peixes não estressados (RANDALL; TSUI, 2002). A amônia age no sistema nervoso central dos vertebrados, incluindo peixes, provocando hiperventilação, coma, convulsão e até mesmo morte. A amônia afeta o balanço iônico nos peixes, desequilibrando as quantidades dos íons sódio e potássio (IP; CHEW; RANDALL, 2001).

A exposição de peixes teleósteos, mesmo a níveis não letais de NH_3 , tem muitos efeitos, desde alterações patológicas, através de efeitos gerais de estresse, metabolismo de aminoácidos modificado e até entrega de oxigênio alterado. Além disso, a exposição crônica à amônia leva a efeitos metabólicos indiretos, aumentando os níveis de cortisol, um hormônio do estresse generalizado em peixes, no sistema circulatório. Por sua vez, os níveis de cortisol cronicamente aumentados podem tornar o peixe mais sensível ao estresse de curto prazo (MOMMENSEN & WALSH, 1992). Os peixes estão cada vez mais suscetíveis a doenças devido aos efeitos imunossupressores do corticosteróide. Concentrações elevadas de corticosteróides circulantes têm sido associadas a comprometimento da função imunológica e, conseqüentemente, diminuição da resistência a doenças (TOMASSO, 1994).

Diante dos efeitos tóxicos da amônia, órgãos ambientais têm delimitado a quantidade máxima de NAT que pode ser lançada no meio ambiente. Os critérios da qualidade da água ambiental aguda e crônica da Agência de Proteção Ambiental (APA) dos EUA para proteger os organismos de água doce dos potenciais efeitos do NAT são respectivamente 17 e 1,9 mg/L, em pH igual a sete (USEPA, 2014). A média de valores de toxicidade aguda para espécies de água doce é de 2,79 NH_3 mg/L comparado com 1,86 NH_3 mg/L para 17 espécies de água salgada, de modo que espécies da água salgada são mais sensíveis a toxicidade que espécies da água doce (RANDALL & TSUI, 2002). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) “dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes”. O artigo 16 da RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, limita a concentração máxima de NAT lançada em efluentes aquosos a 20 mg/L. Devido aos impactos da amônia e íon

amônio no meio ambiente, o tratamento de rejeitos contendo estes contaminantes é necessário, de maneira que métodos de remoção destes compostos têm sido investigados.

3.3 Métodos de tratamento de água contendo amônia

Existem diversos métodos de tratamento de água contendo amônia, dentre eles estão o tratamento biológico, arraste com ar, extração por solvente, troca iônica, separação por membrana, oxidação química, entre outros. Cada tratameneto possui vantagens e desvantagens. Por exemplo, o tratamento biológico é um processo econômico, mas é lento. O arraste com ar é uma operação fácil e remove altas concentrações de amônio, contudo tem elevado custo. A troca iônica tem se mostrado um processo eficiente, embora ainda remova pequenas quantidades de amônio em água (TOXIDADE DA AMÔNIA, 2018).

3.3.1 Tratamento biológico

A remoção microbiológica convencional de nitrogênio é baseada na nitrificação autotrófica e desnitrificação heterotrófica. Na primeira etapa, a bactéria oxidante de amônia (BOA) oxida o íon amônio a nitrito. Na segunda etapa, a bactéria oxidante nitrito (BON) oxida nitrito a nitrato. Na desnitrificação anóxica, nitrito e nitrato são reduzidos a gás nitrogênio. Muitas tecnologias e processos fundamentados no ciclo biológico do nitrogênio e no metabolismo de compostos inorgânicos nitrogenados tem sido desenvolvidas e aplicadas na remoção de nitrogênio de efluentes aquosos, tais como pré-desnitrificação, pós-desnitrificação, reator de sequencia batelada, alimentação por etapas, anaeróbica, anóxida e aeróbica, entre outros. Com o com os padrões de descarga de efluente se tornando mais rigorosos (<10 mg de nitrogênio total/L), os processos convencionais não podem atender aos estes requisitos (ZHU et al., 2008).

Vários novos processos de remoção de nitrogênio foram desenvolvidos para aumentar a nitrificação e desnitrificação, como a nitrificação e desnitrificação simultâneas, nitrificação e desnitrificação por atalhos, oxidação de amônio anaeróbica, remoção de nitrogênio competamente autotrófico sobre nitrito e nitrificação-desnitrificação autotrófica limitada a oxigênio. Na nitrificação e desnitrificação simultâneas a nitrificação e desnitrificação ocorem no mesmo reator. Na nitrificação e

desnitrificação por atalhos, a nitrificação e desnitrificação são correlacionadas pelo nitrito ao invés de nitrato. Como produto intermediário, o nitrito é produzido na nitrificação e na desnitrificação ele é reduzido a N_2 . Em comparação com a nitrificação e desnitrificação tradicional via nitrato, a nitrificação e desnitrificação por atalhos possui vantagens, como por exemplo, a taxa de desnitrificação do nitrito é 1,5 a 2 vezes maior que a taxa de desnitrificação do nitrato. Na oxidação de amônio anaeróbica, a amônia é oxidada a nitrogênio pela BOA anaeróbica tendo hidrazina e hidroxilamina como produtos intermediários. A nitrificação-desnitrificação autotrófica limitada a oxigênio é realizada em uma única etapa, na qual a BOA oxida parte do amônio em nitrito e este último com outra parte do amônio é reduzido a N_2 (ZHU et al., 2008). Embora o tratamento biológico seja um método largamente utilizado no tratamento de amônio da água, ele possui alto custo devido a necessidade de condições climáticas especiais e também elevada energia (HUANG et al., 2018).

3.3.2 Eletrólise

A remoção do íon amônio da água produzida proveniente da exploração offshore de petróleo pelo processo eletrolítico foi estudada. A corrente aplicada a célula variou entre 0,30 e 1,50 Amperes (A) e variou tempo também, de modo que mediu-se a concentração de do íon após o tratamento. Os experimentos mostraram que no processo de tratamento eletroquímico no qual a corrente de 0,68 A foi aplicada durante 75 minutos a concentração de íon NH_4^+ residual foi menor que 0,7 mg/L. E com aplicação de uma corrente maior, cerca de 1,5 A, em um tempo menor, 30 minutos, a concentração de NH_4^+ residual após o tratamento foi menor que 1,7 mg/L. Concluiu-se que o NH_4^+ é mais rapidamente removido com o aumento da corrente aplicada (LIMA; WILDHAGEN; CUNHA, AFONSO, 2009).

3.3.3 Troca Iônica

As técnicas de adsorção e troca iônica têm se mostrado métodos favoráveis de remoção uma vez que possuem alta eficiência de remoção e afinidade pelos íons amônio, baixo custo, simples aplicação e operação e não causa dano ao meio ambiente. Além disso, nestas técnicas, a eficiência de remoção varia com o tipo de adsorvente, que pode ser zeólita, argila e resina polimérica (HUANG et al., 2018).

A montmorilonita é uma argila tem uma estrutura laminar, composta de unidades com duas folhas de sílica tetraédricas com uma folha de alumina octaédrica central. Ela é um dos principais materiais usados na zeolitização de silicatos. Modificou-se a bentonita espanhola, cujo principal componente é a montmorilonita com o objetivo de se obter uma zeólita adequada para a remoção do íon amônio com refluxo ou autoclave, usando a água do mar ou água destilada. Comparou-se a capacidade de total de troca de cátions das amostras e conclui-se que esta é aumentada pela modificação em todos os casos. O aumento é maior para as amostras tratadas em água destilada do que para aqueles obtidos na água do mar. Além disso, analisou-se a eficiência de amônio das amostras em água do mar e água destilada. Devido a presença de muitos íons competitivos na água do mar, a remoção de amônio foi menor nele do que na água destilada (RUIZ et al., 1997).

As zeólitas são trocadores iônicos que têm alta afinidade pelo íon amônio, na qual destacam-se as zeólitas minerais e naturais: sepiolita, clinoptilolita, bentonita e modernita (WANG, KMIYA, OKUHARA, 2007). A literatura reporta estudos sobre o tratamento de águas contendo amônio por zeólitas, de modo que nota-se uma boa eficiência. Por exemplo, sepiolita removeu em cerca sessenta por cento altas concentrações de amônio ($150-4000 \text{ mg.L}^{-1}$) (BALCI & DINÇEL, 2002), a clinoptilolita teve uma eficiência de remoção do mesmo íon de oitenta por cento em solução aquosa a 80 mg.L^{-1} (PARK et al., 2002) e a modernita removeu cerca de 1000 mg.L^{-1} de amônia em água (SPRYNSKKY et al., 2005).

Pesquisadores investigaram a remoção de baixas concentração do íon amônio em água usando a zeólita na forma Na como a Na-modernita, Na-ferrierita, Na-ZSM-5, Na-Y e Na-β. A Na-modernita mostrou melhor eficiência como trocador catiônico na remoção do amônio da água, cerca de $1,21 \text{ mmol.g}^{-1}$. Os cátions K^+ e Na^+ coexistentes na água tiveram pouca influência na absorção de amônia de Na-mordenite. Quando cátions monovalentes coexistentes (M^+) estão presentes, o Na^+ em zeólita na forma Na é trocado por um cátion coexistente e troca iônica de M^+ na zeólita resultante com NH_4^+ também ocorre. Em contraste, os cátions divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} coexistentes proporcionaram um abaixamento significativo na remoção de NH_4^+ . Isto ocorre porque a remoção de NH_3 na presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} coexistentes envolve locais de troca iônica nas “bolsas” laterais de Na-modernita que trocam com Ca^{2+} e Mg^{2+} ao invés de NH_4^+ e estes cátions divalentes

não trocam com NH_4^+ sob as condições experimentais analisadas (WANG, KMIYA, OKUHARA, 2007).

A clinoptilolita é uma zeólita de aluminossilicato com estrutura gaiola. Diante da presença de compostos orgânicos com o íon amônio, observou-se aumento do equilíbrio da absorção do íon amônio pela zeólita clinoptilolita. Também estudou-se a absorção de amônio na presença de compostos orgânicos pelas resinas Purolita MN500 e Dowex 50w-x8. Comparando-se a quantidade de amônio removido por estes materiais, constatou-se maior remoção pela resina Dowex 50w-x8, a Purolite MN500 teve graus mais baixos de absorção e a clinoptilolita exibiu a menor absorção do íon amônio de todos os materiais analisados. Além disso, os dados mostraram que a Purolita MN500 tem maior seletividade para íons amônio do que para o sódio em comparação com a clinoptilolita. Neste caso, se uma quantidade maior dos sítios da Purolita MN500 em relação a clinoptilolita são ocupadas pelo íons amônio, então a regeneração também é mais fácil. Isto ocorre devido a facilidade de regeneração de resinas de troca iônica sob condições alcalinas condições para converter amônio em amônia (JORGENSEN & WEATHERLEY, 2003).

Pesquisadores investigaram a remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas *offshore* da Bacia de Campos por adsorção em clinoptilolita. A água produzida foi pré-tratada a fim de se remover, mesmo que parcialmente, compostos orgânicos e metais, aumentar o tempo de vida útil e a eficiência da clinoptilolita. Nos diferentes sistemas de água estudadas, o menor valor de eficiência de remoção determinado foi de aproximadamente setenta e dois por cento. A capacidade da zeólita de reter o íon amônio diminui com o aumento do número de regenerações, de modo que após várias utilizações, parte dos sítios de troca é bloqueado por outros componentes da água produzida que não removidos ao longo da etapa de regeneração da zeólita com NaOH (LIMA et al., 2008).

As resinas de troca catiônica de força ácida captam íons metálicos e outras espécies iônicas carregadas positivamente incluindo espécies redutoras como hidrazina (N_2H_4), hidróxido de amônio (NH_4OH) e hidroxiamina (NH_2OH). Desta maneira, pesquisadores estudaram a remoção destas espécies redutoras através da utilização da membrana a base de polissulfona sulfonada e resina de troca catiônica de força ácida a

base de poliestireno também sulfonada. As membranas sulfonadas têm grupamentos ácidos sulfônicos nas cadeias poliméricas. A capacidade de troca iônica das membranas aumentou com o grau de sulfonação em todas as espécies redutoras analisadas. Por exemplo, a capacidade de troca para o hidróxido de amônio na membrana com vinte por cento de sulfonação foi de 0,27 mmol/g, enquanto que na membrana com cinquenta por cento desulfonação, a capacidade de troca foi de 0,98 mmol/g.

Trocadores iônicos poliméricos na forma de resinas esféricas são bastante utilizados no tratamento de efluentes aquosos, tendo alta capacidade de absorção, elevada cinética, boa estabilidade química, mecânica e estabilidade favorável em diferentes temperaturas. Os polímeros comumente utilizados na obtenção de resinas trocadoras iônicas são poliestireno em ligação cruzada com divinilbenzeno. As resinas quimicamente modificadas através da sulfonação possuem grupamentos funcionais que trocam H^+ ou Na^+ com espécies iônicas carregadas positivas (HUANG et al., 2018). Comparando-se a capacidade de troca desta resina nos experimentos em coluna e em batelada, notou-se que nos experimentos feitos em coluna, a capacidade de troca foi dobrada em relação aos experimentos em batelada. A menor capacidade de troca iônica observada nos experimentos em batelada pode ser atribuída à quantidade fixa de agentes redutores presentes na solução de teste que tinha uma baixa concentração inicial. Durante a operação contínua na coluna, as capacidades adsorptivas são aumentadas à medida que o volume da solução teste entra em contato com a resina, devido a maior quantidade de agentes redutores presentes em contato com a resina.

Investigou-se a remoção de amônio em efluentes industriais sintéticos por meio de tratamento com resina de troca iônica polimérica com o objetivo de se determinar a os efeitos da competição entre os íons, ácido húmico, pH e quantidade de resina. A resina trocadora catiônica de força ácida foi Amberjet 1200 Na constituída de copolímero estireno-divinilbenzeno com grupamento Na^+ . O aumento da quantidade de resina de 1 para 10 g/L aumentou a eficiência de remoção (solução contendo apenas amônio) de 73,0 para 96,4%. Na presença de outros materiais, como ácido húmico e cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , a eficiência de remoção de amônio pela resina diminui. No tipo de resina utilizada neste trabalho, ocorre a troca do Na^+ , da fase sólida pelo NH_4^+ da solução, de modo que a quantidade NH_4^+ de da solução diminui, conforme mostrado na reação abaixo. R

simboliza o grupo funcional carregado negativamente do íon trocador e colchetes ([]) representa a fase sólida (CHEN, CHUA, ZANG, 2002).



Quando a concentração de íon sódio na solução aumenta, o equilíbrio da reação é deslocado direita para a esquerda, resultando no consumo de Na^+ e diminuição da remoção de NH_4^+ . Da mesma forma, quando outros materiais, K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} e ácido húmico estão presentes na água contaminada, ocorre competição e isto leva a uma diminuição também da remoção do íon amônio. A melhor faixa de trabalho de pH para se obter uma boa eficiência de remoção foi de 5 a 7, uma vez que o nitrogênio existe na forma de NH_4^+ em pH abaixo de 7 e se o pH for baixo (menor que 5), ocorre competição entre o H^+ do ácido húmico e o NH_4^+ (CHEN, CHUA, ZANG, 2002).

Reportou-se o estudo da remoção de amônio de solução aquosa sintética por meio da resina de troca catiônica Purolite C150H. Em uma concentração inicial de 25-50 mg de NH_4^+ /L obteve-se eficiência de remoção entre 80 e 90%. Esta resina possui estrutura macroporosa de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, tendo ácido sulfônico como grupo funcional (SO_3^-) e forma iônica $-Na^+$. Estudou-se a influência da quantidade de resina (0,25, 0,5, 1, 2 e 4 g) na eficiência de remoção de 100 mL de solução contendo 150 mg/L de cloreto de amônio. A eficiência de remoção aumenta com a quantidade de resina até o sistema de 1 g resina/100 mL de solução. Quanto maior a massa de resina, maior será a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção de amônio pela resina. Entretanto, aumentando-se a quantidade de resina além de 1 g, não ocorreu aumento significativo da eficiência de remoção, de modo que o processo está sob controle difusional e a quantidade ótima de resina na remoção de amônio é de 1 g. O pH não teve influência significativa na eficiência de remoção do amônio, embora se tenha notado uma leve vantagem de remoção no pH igual a 6,5. Em pH 6,5, eficiências de remoção acima de 65% são obtidas para uma ampla faixa de concentração – 25 até 200 mg/L (SICA et al., 2014).

Resinas trocadoras catiônicas são bastante utilizadas como adsorventes. Estas resinas quimicamente modificadas têm tido um excelente desempenho no tratamento de águas contaminada, seja por amônia ou outros compostos (MASQUE; MARCE, 1998; LEON-GONZALEZ; PEREZ-ARRIBAS, 2000). Portanto, o estudo da modificação química de resinas trocadoras catiônicas tem sido interesse de diversos pesquisadores,

principalmente devido ao baixo custo econômico que o uso das resinas poliméricas oferece.

3.4 Modificação química das resinas poliméricas

A modificação química ou também chamada de funcionalização de polímeros é um método no qual incorpora-se grupos funcionais as cadeias poliméricas, no qual os polímeros transformam-se em trocadores iônicos (polímeros complexantes ou quelantes). Resinas macroporosas são sintetizadas a partir de polímeros ou copolímeros com elevado teor de divinilbenzeno (DVB) e estireno, já que estes polímeros possuem alto grau de ligações cruzadas e boa estabilidade química e mecânica. As ligações cruzadas geram estruturas porosas na matriz polimérica, de maneira que nestes poros podem entrar moléculas ou íons. Também, reações químicas no anel aromático do DVB permitem a incorporação de grupos do tipo acetila, grupos sulfônicos e ácidos carboxílicos (MASQUE; MARCE, 1998; LEON-GONZALEZ; PEREZ-ARRIBAS, 2000).

As resinas trocadoras de cátions são classificadas em ácido fraco ou forte e as resinas trocadoras de ânions podem ser separadas em tipo básico fraco e forte. As resinas funcionalizadas com ácido forte, como ácido sulfúrico e base forte, como amina quaternária, mantêm sua capacidade dentro de uma larga faixa de trabalho (JACKSON; POHL, 1997). Em contraposição, as resinas funcionalizadas com ácido fraco, como ácidos fosfônicos e carboxílicos, ou base fraca, como aminas secundárias ou terciárias, mantêm sua capacidade dentro de uma faixa limitada de pH.

A sulfonação de polímeros pode ser feita através de reação com ácido sulfúrico, ácido clorossulfônico, sulfato de acetila e sulfato de lauril (AZANOVA *et al.*, 1990; AVERSA *et al.*, 2011). Microesferas poliméricas foram sintetizadas através da copolimerização por precipitação a partir de DVB e cloreto de vinilbenzila (CVB) na proporção 25/75 e depois as microesferas inchadas foram tratadas com catalisador cloreto férrico a fim de se produzir polímeros com alto teor de ligações cruzadas e área superficial. Finalmente, os polímeros foram quimicamente modificados por meio da sulfonação testando-se dois reagentes, sulfato de acetila e sulfato de lauril e posteriormente caracterizados. A Tabela 1 abaixo exibe os resultados da análise elementar e a capacidade

de troca iônica dos copolímeros após a sulfonação usando-se os dois tipos de reagentes (COMARK et al., 2012).

Tabela 1: Comparação da modificação química entre os reagentes acetilsulfato e lauril sulfato, com os resultados da microanálise elementar e capacidade de troca (Comark et al., 2012).

Reagente	% mol reagente sulfato	Análise elementar de S (%)	Capacidade de troca iônica (mmol/g)
Sulfato de acetila	15	0,5	0,3
Sulfato de acetila	30	0,6	0,2
Sulfato de lauril	15	2,5	1,2

Nas reações de sulfonação com o sulfato de acetila, era esperado que o nível de enxofre presente nos polímeros fosse de 3,3% e 6,1% nas reações de sulfonação com 15 e 30 % mol de sulfato, respectivamente. Como as duas reações com o sulfato de acetila produziram produtos com apenas 0,5% de enxofre, ficou claro que este método de sulfonação não foi eficiente. Quando o sulfato de lauril foi usado no lugar do sulfato de acetila, em um nível de 15% molar em relação aos anéis aromáticos no polímero, a quantidade de enxofre no copolímero modificado foi de 2,5%, cinco vezes maior do que os níveis de enxofre introduzidos através de sulfato de acetila, e muito mais próximo do nível máximo teórico. Na titulação de troca catiônica, os prótons dos grupos ácidos sulfônicos são substituídos pelos cátions, sendo que este procedimento fornece uma quantificação precisa do número de grupos de ácido sulfônico incorporados ao polímeros. Os valores da capacidade de troca iônica confirmam que a modificação química feita com o reagente sulfato de lauril foi mais eficiente que a modificação química feita com o sulfato de acetila (COMARK et al., 2012).

A fim de se investigar os efeitos dos parâmetros da sulfonação na capacidade de troca iônica das resinas obtidas e a seletividade da separação dos cátions inorgânicos e bases orgânicas, hidrazinas e aminas, quatro polímeros PS-DVB macroporosos com diferentes propriedades foram escolhidos (PIROGOV *et al.*, 2003). O grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o a capacidade de troca iônica Q (mmol g^{-1}) das resinas poliméricas sulfoaciladas são mostradas na Tabela 2:

Tabela 2: Descrição das matrizes de PS-DVB, indicando o grau de ligação cruzada (% DVB), o tamanho da partícula e o efeito da matriz na capacidade de sulfonação Q (mmol g⁻¹) das resinas sulfoaciladas (PIROGOV et al., 2003).

Resina polimérica	Ligações cruzadas (%DVB)	Tamanho da partícula (µm)	Q (mmol g ⁻¹)
Aldrich, no. 46, 831-2	8	8	0,03
no. 2704-03	50	4	0,31
Purolite Chromalite	80	5	0,27
Hyper-crosslinkedMN-200	>100	5-15	0,46

Os dados da Tabela 2 mostram que a capacidade de troca depende do tamanho do poro do polímero e quanto maior for o diâmetro do poro, maior será a capacidade de troca. A difusão do agente de sulfonação é rápida em poros que são interconectados, aumentando a capacidade de troca da resina (PIROGOV *et al.*, 2003). Contudo, quando a quantidade de poros aumenta demasiadamente, a difusão do agente de sulfonação no copolímero é atenuada porque os poros são formados por extensos espaços entre as cadeias e as ligações cruzadas, diminuindo assim a capacidade de troca (AHMED, 2004).

O polímero divinilbenzeno (DVB) e o copolímero metacrilato de metil-divinilbenzeno (MMA-DVB) foram sulfonados com ácido sulfúrico, resinas com capacidade de troca iônica para remoção de íons cálcio e magnésio presentes na água foram produzidas e caracterizadas. Os resultados da análise elementar mostram que ocorreu a incorporação de grupos sulfônicos (SO₃H) nos anéis aromáticos do DVB em todas as bateladas de resinas modificadas quimicamente, sendo que o teor de enxofre nas bateladas da resinas DVB sulfonado (DVBS) e MMA-DVB sulfonado (MMA-DVBS) produzidas variou na faixa de 6,17 a 8,60 % e 4,03 a 6,86 %, respectivamente. Apesar do teor de DVB na resina DVBS ser três vezes maior que na MMA-DVBS, percebe-se que a diferença na incorporação de sítios catiônicos entre elas é pequena. Isto se deve a diferença dos graus de reticulação das resinas: o aumento no teor de DVB aumenta o grau de ligação cruzadas na resina, de maneira que o acesso do grupamentos sulfônicos durante a sulfonação é dificultado. Um aumento no teor de ligações cruzadas propicia redução do inchamento do polímero em solventes, diminuindo assim o acesso interno dos grupamentos ácidos. Além disso, os anéis benzênicos das unidades do DVB podem não terem sido sulfonados porque situam-se em pontos de ligação cruzada onde a mobilidade é restrita (BERNARDO, 2017).

3.5 Isotermas de Adsorção

Moléculas e átomos podem ligar-se a superfície de duas maneiras: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). Na fisissorção, interação de van der Waals entre o adsorvato e o substrato é dita fraca, assim a energia liberada quando uma partícula sofre adsorção física é da ordem de magnitude da entalpia de condensação. Na quimissorção em contrapartida a interação entre adsorvente e adsorvato é forte uma vez que as moléculas ou átomos que aderem à superfície para formar ligações químicas, covalente. A distância entre o adsorvato e a superfície é menor na quimissorção do que na fisissorção. Além disso, a entalpia na quimissorção é muito maior do que na fisissorção (ATKINS, 2006).

O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e o grau de cobertura da superfície (θ) depende da pressão do gás depositado. A variação de θ com pressão a uma temperatura escolhida é chamada isoterma de adsorção (ATKINS, 2006). Existem diversos modelos de adsorção para estimar a eficiência de retenção de adsorventes, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich têm sido utilizados com sucesso na análise de adsorção de cotaminantes em água e solo. Como a equação de Langmuir tem somente uma constante, ela é menos flexível do que a equação de Freundlich, de modo que alguns casos são melhores ajustados no modelo de Freundlich do que no modelo de Langmuir. Contudo, apenas a isoterma de Langmuir possibilita o cálculo da adsorção máxima (SOUZA, 2004).

3.5.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é baseada nas seguintes premissas (LANGMUIR, 1918):

- A adsorção não pode ser procedida depois de uma cobertura monocamada;
- Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme;
- A habilidade da molécula ser adsorvida em um determinado sítio independe da ocupação de sítios vizinhos uma vez que não existe interação entre moléculas adsorvidas.

O modelo de Langmuir é definido pela equação (1):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K \cdot C_e}{1 + k \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e = concentração de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g).

$q_{m\acute{a}x}$ = concentração máxima de adsorbato que pode ser retirada do adsorvente.

K = constante de Langmuir que está relacionada a entalpia de adsorção.

C_e = concentração de soluto no equilíbrio (mg/L).

A concentração de soluto adsorvido por unidade de massa adsorvente segue a equação (2):

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Onde:

q_e = concentração de soluto na solução, na condição de equilíbrio (mg).

V = volume da solução (L).

m = massa de adsorvente (g).

A equação (1) linearizada é descrita como indicada na equação (3):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{k \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_e} \quad (3)$$

Traçando-se o gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$, calcula-se $q_{m\acute{a}x}$ (coeficiente linear) e k (coeficiente angular).

3.5.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich mostra a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, na qual a adsorção do soluto aumenta exponencialmente com o aumento da concentração (FREUNDLICH, 1906). A isoterma

de Freundlich é bastante usada para explicar o equilíbrio de adsorção em sistemas de adsorção heterogênea e é definida pela equação (4):

$$qe = k \cdot Ce^{1/n} \quad (4)$$

Onde:

k = constante que indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente (mg/g).

n = uma constante que indica a intensidade de adsorção, é adimensional.

qe = concentração de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g).

Aplicando a função logarítmica à equação acima e depois a linearizando, obtém-se a equação (5):

$$\log qe = \log k + \frac{1}{n} \log Ce \quad (5)$$

A partir do gráfico log qe versus log Ce, calcula-se os valores de log k (coeficiente linear) e 1/n (coeficiente angular), obtendo-se então os valores de k e n. Quando aumenta-se a temperatura, o coeficiente de adsorção diminui enquanto que o expoente 1/n cresce. Quanto maior for o valor de n, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. Para valores de n maiores que um, observa-se uma interação adsorvente/adsorvato forte, enquanto que valores menores que um apontam para uma fraca interação adsorvente/adsorvato. Para valores de n iguais a um supõe-se que todos os sítios são energeticamente iguais e, desta maneira, os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo teórico de Langmuir (VALENTE et al., 2002; SODRÉ; LENZI, 2001).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é destinado à descrição dos materiais, equipamentos e metodologias que foram utilizados durante toda a parte experimental desta Dissertação.

4.1 Materiais

- Solução de ácido clorídrico 0,1 molar
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 molar
- Ácido sulfúrico concentrado 51% - Procedência Sigma - Aldrich Brasil LTDA;
- Água destilada e deionizada em laboratório – Purificador de água Gehaka OS10LX;
- Cloreto de amônio - Procedência Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A;
- Etanol comercial – Procedência Sigma - Aldrich, grau de pureza comercial;
- Fenolftaleína – Procedência Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P.A., solução etanólica (Vogel, 1989);

- Resinas poliméricas: poli(estireno-co-divinilbenzeno) (STY-DVB) na razão molar de 7:3, respectivamente dos monômeros estireno e divinilbenzeno; polidivinilbenzeno (DVB); e poli(metacrilato de glicidila-co-divinilbenzeno) (GMA-DVB), na razão molar de 7:3, respectivamente dos monômeros metacrilato de glicidila e divinilbenzeno – Procedência LMCP/IMA (Aversa, 2011; Aversa 2014; Clarisse 2015). Algumas características destas resinas estão apresentadas nas Figuras 1 a 5 e Tabela 3.



Figura 1: Micrografia de microscopia óptica das pérolas da resina STY-DVB, classificada como porosa e com elevada área superficial devido ao aspecto leitoso (AVERSA, 2011).

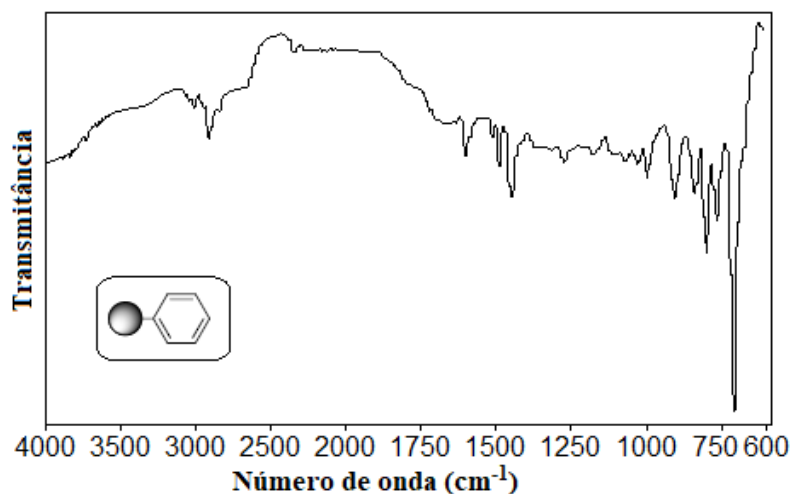


Figura 2: Espectro de infravermelho da resina STY-DVB. Adaptado de (AVERSA, 2011).

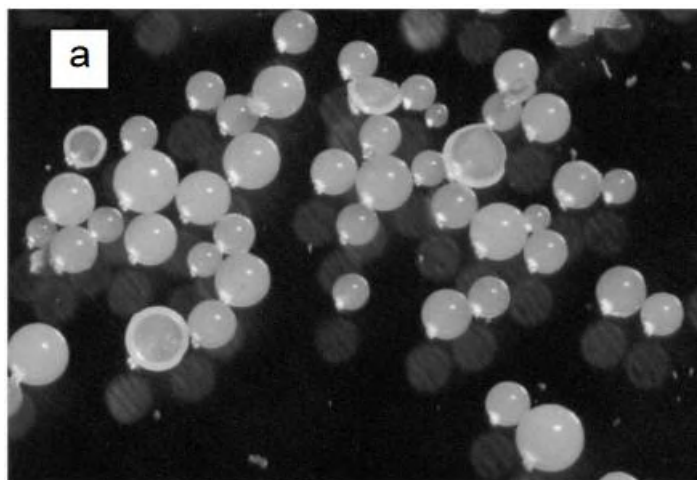


Figura 3: Micrografia de microscopia óptica das pérolas de resina DVB (CLARISSE, 2005).

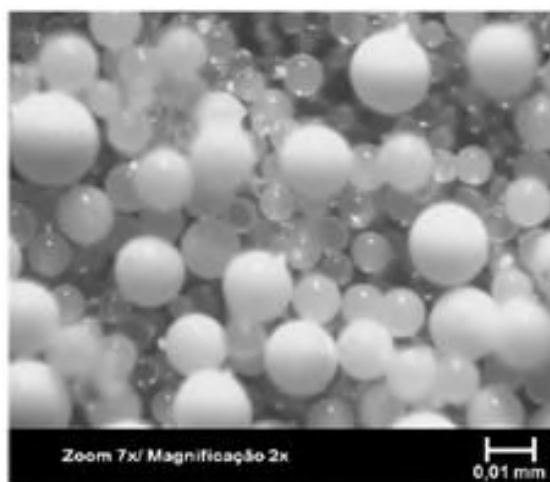


Figura 4: Micrografia de microscopia óptica das pérolas da resina GMA-DVB, classificada como porosa devido ao aspecto leitoso e com tamanho médio na ordem de 150 μm (AVERSA, 2014).

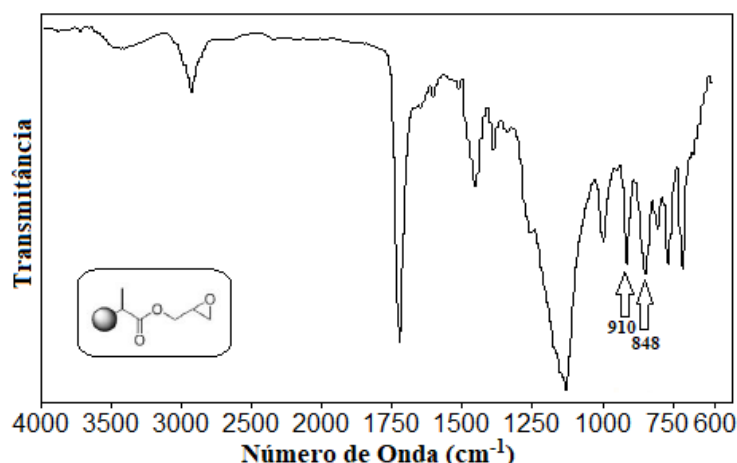


Figura 5: Espectro de infravermelho da resina GMA-DVB. Bandas em 848 cm^{-1} e 910 cm^{-1} relativas ao anel epoxídico e banda em 1730 cm^{-1} correspondente à ligação C=O da carbonila do GMA. Adaptado de (AVERSA, 2014).

Tabela 3: Dados de porosidade das resinas utilizadas nesta Dissertação (AVERSA, 2014).

Resina	Área superficial (m^2/g) ⁽¹⁾	Volume de poros (cm^3/g) ⁽²⁾	Diâmetro de poros (Å) ⁽³⁾
STY-DVB	101,28	0,45	178,30
DVB	567,36	1,13	79,54
GMA-DVB	51,56	0,23	251,62

¹Área superficial de Langmuir; ²Adsorção; ³Diâmetro médio

4.2 Equipamentos

- Analisador de tamanho de partícula Master Size Micro – Malvern Instruments;
- Analisador Elemental CHNS-O modelo 2400 Series II da Perkin Elmer;
- Analisador íon seletivo amônia, Metrohn;
- ASAP 2020 – Micromeritics Instruments Corporation^(a);
- Balança analítica Perkin Elmer AD-6 Autobalance, precisão 0,1 μg ;
- Banho de circulação Haake C25P;
- Banho homogeneizador *shaker* (Haake/SWB25);
- Espectrômetro de infravermelho Varian 3100 FTIR;
- Estufa com circulação de ar, Nova Ética;
- Microscópio óptico Carl Zeiss Axio Lab.A1;
- Placa de agitação e aquecimento IKA;
- Sistema para filtração à vácuo Millipore;

^(a) Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT/UFF).

4.3 Métodos

4.3.1 *Modificação química das resinas com ácido sulfúrico*

As resinas STY-DVB, GMA-DVB e DVB foram modificadas a partir da reação de sulfonação utilizando 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (51 %) para cada 1g de resina seca, em um balão de 250 mL. O sistema foi mantido a 90 °C com auxílio de banho de circulação e agitação magnética por 2, 3 e 3 horas e 30 minutos, seguindo o procedimento utilizado por Aversa (2011) e Ahmed e colaboradores (2004), visando obter resinas de troca aniônica.

Ao final do tempo da reação a resina sulfonada foi lavada abundantemente com água deionizada até que a água residual ficasse límpida. Em seguida a resina foi lavada com etanol comercial e seca por 24 horas em estufa com circulação de ar, a 60°C. As resinas, após o processo de sulfonação, foram denominadas como STY-DVBs, GMA-DVBs e DVBs.

4.3.2 *Caracterização da resina modificada*

Após a reação de sulfonação, as resinas foram caracterizadas quanto à capacidade de troca iônica (por volumetria de neutralização), ao aspecto externo (por microscopia óptica), ao tamanho de partícula (utilizando o MasterSizer Micro), à porosidade (utilizando o ASAP), estrutura (por espectroscopia na região do infravermelho) e composição (análise elementar).

4.3.2.1 Capacidade de troca

A capacidade de troca aniônica das resinas poliméricas sulfonadas foi determinada em triplicata seguindo a metodologia utilizada por Resende 2006 e Aversa 2014 de volumetria de neutralização. Assim sendo, 1 g de resina seca foi colocada em contato com 50 mL da solução de contato padrão de NaOH 0,1 M por 24 horas. Após esse período uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi titulada com uma solução padrão de 0,1 M

de HCl até a viragem do indicador fenolftaleína 5% em álcool. A diferença entre o número de mols de NaOH antes e após o contato com a resina fornece a informação sobre a quantidade de grupos sulfônicos de acordo com a equação (6) a abaixo:

$$Q = \frac{(10\text{mL} \times M_{\text{NaOH}}) - 5x(\text{Vol}_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}})}{m} \quad (6)$$

Onde:

Q = Capacidade de troca (mmol/g)

M_{NaOH} = Molaridade da solução padrão de NaOH

M_{HCl} = Molaridade da solução padrão de HCl

V_{HCl} = Volume de HCl gasto na titulação

m = Massa da resina utilizada

4.3.2.2 Aspecto morfológico através de microscopia óptica

O aspecto morfológico das resinas foi analisado no microscópio óptico Zeiss AX10 cujas imagens foram capturadas utilizando o software *Axio Vision SE64* com o objetivo de observar características como esfericidade e porosidade indicados a partir do aspecto leitoso das pérolas. As microscopias foram feitas em campo escuro e com zoom de 20 x.

4.3.2.3 Tamanho de partícula

A caracterização das resinas quanto ao tamanho de partícula foi realizada em duplicata no Malvern MasterSizer Micro com o acessório Hydro SM, o qual permite utilização de pequena quantidade de amostras e solvente. Primeiramente, o acessório foi preenchido com água destilada e, aos poucos, foi adicionada a resina seca até a obscuração atingir 11%, quando então foi dado início à análise.

4.3.2.4 Porosidade pela técnica de sorção-dessorção de nitrogênio (ASAP)

As análises de porosidade foram realizadas no equipamento ASAP 2020 no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT/UFF). As amostras foram secas em

estufa de circulação na temperatura de 120°C por 2 horas para evitar que qualquer material volátil presente na amostra fosse transferido para o equipamento. As análises foram feitas uma única vez, por terem sido feitas na UFF e não termos muito nitrogênio disponível.

4.3.2.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no intervalo de número de onda entre 4000 e 600 cm^{-1} e realizados no espectrômetro Frontier FT-IR/FIR do software PerkinElmer Spectrum Version 10.4.2. O espectro foi realizado com 60 varreduras com resolução de 4 em pastilha de brometo de potássio.

4.3.2.6 Análise elementar

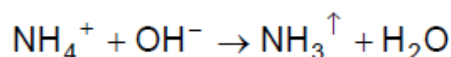
A análise elementar para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das resinas sintetizadas e modificadas via reação de sulfonação foram realizadas em duplicata não liofilizadas no Analisador Elementar CHNS-O modelo 2400 Series II da PerkinElmer®.

4.3.3 *Preparo das soluções de amônia*

Inicialmente, foi preparada uma solução mãe contendo 1000 mg/L de íons NH_4^+ , por meio da solubilização de 2,971 g de cloreto de amônio em 1000 mL de água deionizada. Diluições sucessivas para as concentrações de 100 mg/L, 75mg/L, 50mg/L, 25mg/L e 10mg/L foram realizadas para construção da curva analítica, obtida no analisador de íon seletivo de amônia (metrohn). A água utilizada no estudo de adsorção com as resinas teve concentração de íon amônio estabelecida em 20 mg/L e também foi obtida a partir da solução mãe.

4.3.4 *Quantificação da amônia*

A dosagem de amônia é baseada no princípio de que o íon amoníaco é liberado como gás de amônia em excesso mediante adição de soda cáustica:



A membrana exterior do eletrodo permite que o amoníaco seja permeado através dela. A alteração no valor da solução de eletrólito interior é monitorada por um eletrodo de vidro combinado. Foi feita uma calibração, com os padrões preparados a partir de uma solução estoque de 1000 mg/L. Para realização da medição, primeiramente colocou-se um béquer com água destilada e deixando o equipamento estabilizando por 10 minutos. Retirou-se o eletrodo, secando-o com papel macio e colocando no béquer com a amostra (30 mL) e sob agitação. Adicionaram-se 3 gotas de NaOH e após a estabilização de 10 minutos efetuou-se a leitura de concentração.

4.3.6 Avaliação da reprodutibilidade dos resultados nos experimentos de adsorção de amônia

Foram realizados testes em batelada de adsorção de amônia a fim de verificar o efeito da variação da massa de adsorvente e do tempo de contato com as quatro resinas utilizadas nessa Dissertação (DVBs, STY-DVBs, GMA-DVB e GMA-DVBs), Foram preparadas soluções aquosas com concentração de 20 ppm, para os testes. Seguindo a metodologia do item 4.3.5.1 e 4.3.5.2, os testes foram realizados, e as amostras levadas, uma a uma, para o analisador íon seletivo amônia.

4.3.5 Avaliação do desempenho das resinas adsorventes através de testes em batelada

Com ensaios em batelada, foram avaliados os efeitos da variação da massa da resina e do tempo de contato da solução com o adsorvente observando a diferença entre a concentração inicial (20 ppm) e a concentração final da solução no dosímetro de amônia.

4.3.5.1 Efeito da variação da massa de adsorvente

Para avaliação do efeito da massa de adsorvente sobre a ação adsorvente das resinas, foram utilizados cinco tubos de centrífuga nos quais foram adicionados 0,05 g, 0,1 g, 0,3 g, 0,7 g e 1,0 g de resina, respectivamente. Em seguida, adicionaram-se 50 mL

da solução contendo íons amônio a uma concentração de 20mg/L. Os tubos foram acondicionados por 15 minutos a 25 °C e 35 °C em banho shaker operando a 100 rpm. Os testes em temperaturas mais altas não foram executados em razão da perda de amônia durante o ensaio. Após o tempo de ensaio, 30 mL de sobrenadante de cada um dos tubos foram recolhidos e analisados para dosagem da quantidade de íons amônio em solução. Os testes foram realizados em duplicata. A concentração de íons amônio no equilíbrio (q_e), em mg/g de resina, foi calculada segundo a equação (7):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (7)$$

Onde:

C_0 e C_e são respectivamente a concentração de adsorvato inicial e no equilíbrio (mg/L);

V é o volume de solução (L);

m : é a massa de adsorvente (g).

4.3.5.2 Efeito da variação do tempo de contato

Para avaliação da influência do tempo de contato na adsorção de amônia, foram feitos testes onde uma massa de 0,7g de resina foi colocada em 05 tubos de centrífuga. Em seguida, foram adicionados 50 mL de solução contendo íons amônia na concentração de 20 mg/L. A cada 15 minutos, foi retirado um tubo e analisado o sobrenadante para a quantificação de amônia em solução. O teste foi realizado nas temperaturas de 25 e 35 °C e em duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram feitas modificações químicas nas resinas escolhidas como base (STY-DVB, GMA-DVB e DVB). Após estas modificações, baseado nos critérios capacidade de troca, aspecto morfológico e tempo reacional, foi possível fazer a escolha das resinas que seriam estudadas nesta dissertação. Sendo assim, as resinas escolhidas foram: STY-DVBS1, GMA-DVBS2 e DVBS1. Mais adiante será mostrado as razões para tais escolhas. A resina STY-DVB sulfonada já é utilizada comercialmente para diversas aplicações, tais como: adsorção de contaminantes como amônio da água (SICA et al., 2014), adsorção de íons de cobre no tratamento de água (MELO; CALDAS; NEVES, 2014), catalisadores em reação de transesterificação (REZENDE; SOARES; COUTINHO, 2005) e por isso ela foi utilizada como material de referência para os estudos; Com a resina GMA-DVBS, pretendeu-se comparar a influência do monômero GMA em relação ao STY na capacidade de adsorção da resina. Já com a resina DVBS,

buscou-se avaliar se a presença deste monômero nas outras resinas já seria suficiente para aumentar/diminuir a capacidade de adsorção de amônia.

5.1 Caracterização das resinas modificadas

5.1.1 Capacidade de Troca Iônica

Uma das formas de mensurar a quantidade de grupamentos funcionais incorporados através da reação de modificação é a capacidade de troca por volumetria (REZENDE, 2006). Sendo assim, na Tabela 4 pode-se visualizar resultados da capacidade de troca e correlacionados com os tempos reacionais utilizados.

Tabela 4: Capacidade de troca iônica Q (mmol/g) das resinas modificadas (Feito pelo autor).

Resina	Tempo de sulfonação (h)	Massa (g)	C _{NaOH} (mol/L)	C _{HCl} (mol/L)	V _{HCl} (mL)	Q (mmol/g)
STY-DVBS1	2	1,0007	0,1	0,1	3,30	3,35
STY-DVBS2	3	1,0005	0,1	0,1	2,25	3,87
STY-DVBS3	3,5	1,0007	0,1	0,1	2,15	3,92
GMA-DVBS1*	2	1,0005	0,1	0,1	7,40	1,30
GMA-DVBS2	2	1,0103	0,1	0,1	4,55	2,75
GMA-DVBS3	24	1,0128	0,1	0,1	3,30	3,37
DVBS1	2	1,0009	0,1	0,1	4,60	2,70
DVBS2	3	1,0008	0,1	0,1	4,25	2,88
DVBS3	3,5	1,0016	0,1	0,1	4,30	2,85
DVBS4	4	1,0164	0,1	0,1	3,90	3,08
DVBS5	24	1,0128	0,1	0,1	3,30	3,37

*reação feita com ácido diluído (50/50).

Observando a Tabela 4 acima, pode-se notar que a resina DVBS sulfonou menos que a resina STY-DVB para todos os tempos iguais observados (2hrs, 3hrs e 3,5 hrs). Isso pode ser explicado provavelmente pelo impedimento esférico dos anéis aromáticos, pela baixa quantidade de substituintes (dois) que deixaria menos posições disponíveis para que a reação acontecesse, além de que os anéis estariam ligando duas cadeias de polímeros, o que dificultaria o acesso do agente de sulfonação. Em contra partida, para a resina contendo estireno (STY-DVBS) a capacidade de troca máxima observada foi de 3,92 mmol/g na reação de 3,5 h, sendo justificada pelo maior grau de sulfonação atingido devido ao menor impedimento esférico e por efeitos de ressonância quando comparada a resina DVBS (AHMED, MALIK, PERVEZ, 2004). A Figura 6 abaixo ilustra essa diferença estrutural entre o divinilbenzeno e o estireno sulfonados:

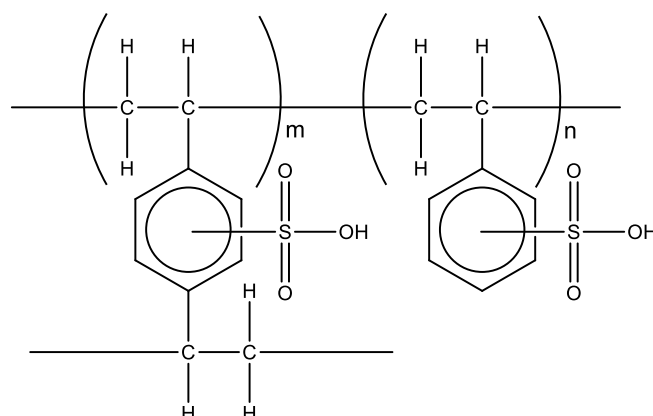


Figura 6: Esquema de uma resina à base de estireno e divinilbenzeno sulfonada (Feito pelo autor).

Procurou-se então escolher resinas que tivesse capacidades de troca próximas e mesmo tempo de sulfonação para fins de comparação entre elas. A resina GMA-DVBS1, foi sulfonada por ácido diluído, seguindo os procedimentos anteriores (AHMED, MALIK, PERVEZ, 2004). Como esta resina não apresentou uma capacidade de troca elevada e possivelmente os resultados de adsorção não seriam eficientes, optou-se por modificar as condições reacionais para as próximas resinas, ou seja, a utilização de ácido sulfúrico concentrado. As amostras DVBS5 e GMA-DVBS3 apesar de apresentarem capacidade de troca igual e com valor mais elevado, não foram escolhidas para serem avaliadas no processo de adsorção, pois como poderá ser vista mais a frente, elas se tornaram quebradiças após a reação de modificação o que poderia causar uma queda na eficiência ao serem utilizadas. Sendo assim, escolheu-se para o desenvolvimento do

trabalho as resinas: STY-DVB1 (capacidade de troca $Q = 3,35$ mmol/g), DVBS2 (capacidade de troca $Q = 2,70$ mmol/g) e GMA-DVBS2 (capacidade de troca $Q = 2,75$ mmol/g). É importante notar que estas resinas foram obtidas a partir de reação de modificação com tempo de duração de duas horas. As resinas foram separadas para a avaliação do seu desempenho na adsorção de amônia pelo processo de batelada visando analisar a variância da adsorção de amônia em relação à composição da resina escolhida e o tempo reacional.

5.1.2 Aspecto Morfológico através de microscopia óptica

As micrografias obtidas a partir de microscopia óptica revelaram que após a reação de sulfonação, por duas horas, tanto a resina DVBS2 (Figura 7A) quanto a resina STY-DVBS1 (Figura 7B) mantiveram sua esfericidade e a integridade. Em relação ao seu aspecto todas as resinas permaneceram leitosas, indicando a presença de poros (AVERSA, 2014).

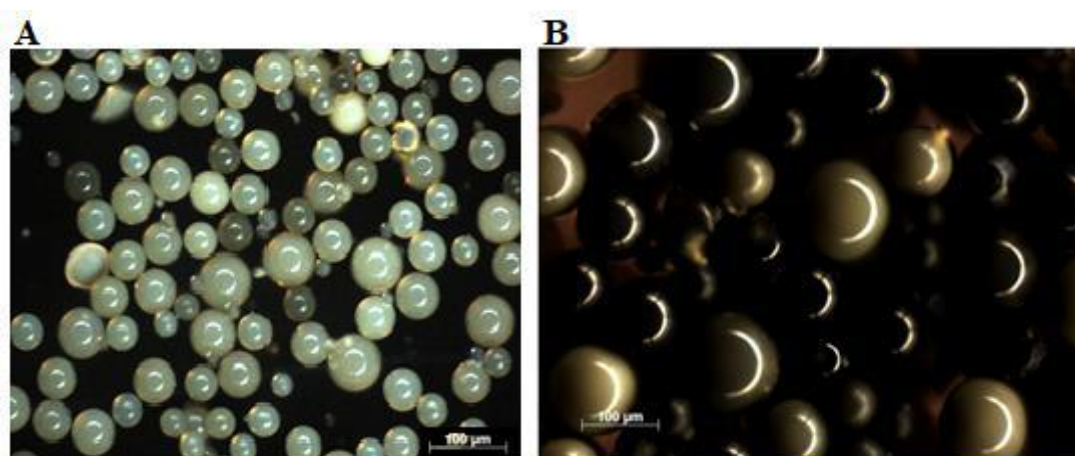


Figura 7: Micrografias de microscopia óptica das resinas: (A): DVBS e (B): STY-DVBS1.

A resinas GMA-DVBS2 (Figura 8) mostrou-se esférica e leitoso como as outras, porém apresentou também um aspecto ligeiramente quebradiço. Ao tentar sulfonar esta resina por 24 horas, apesar da capacidade de troca ter sido elevada, a resina teve seu aspecto na microscopia como um pó e não em esferas. Por este motivo, a resina não foi utilizada para os testes de desempenho.

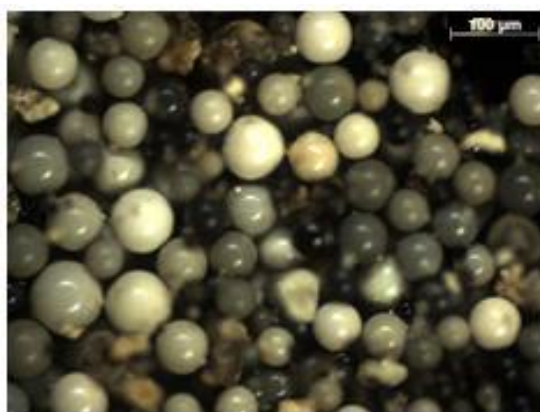


Figura 8: Micrografia de microscopia óptica para a resina GMA- DVB2

Da mesma forma a resina DVBS5 sulfonada por 24 horas (Figura 9), apesar de se mostrar mais resistente, também apresentou algumas estruturas quebradas. Por este motivo a resina não foi avaliada na remoção de amônia.



Figura 9: Micrografias de microscopia óptica para resina DVBS5, sulfonada por 24 horas.

5.1.3 *Tamanho de partícula*

As análises de tamanho de partícula para as resinas STY-DVBS1, GMA-DVBS2 e DVBS 1 foram feitas em triplicata com obscuração média de 12,5% e são apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7. A medida $D(v; 0,1)$ significa que 10% das partículas apresentam tamanhos menores do que o obtido. A medida $D(v; 0,5)$ mostra a média do tamanho das partículas da resina obtida em cada análise e o $D(v; 0,9)$ representa que 90% das partículas analisadas possuem tamanho menor do que o obtido.

Tabela 5: Tamanho de partícula da resina STY-DVBS1 (Feito pelo autor).

	Tamanho de Partícula (μm)		
	D(v;0,1)	D(v;0,5)	D(v;0,9)
Análise 1	21,42	109,25	204,75
Análise 2	21,85	98,29	192,87
Análise 3	21,76	112,02	206,37
Média	21,68	106,52	201,33

Tabela 6: Tamanho de partícula da resina DVBS2 (Feito pelo autor).

	Tamanho de Partícula (μm)		
	D(v;0,1)	D(v;0,5)	D(v;0,9)
Análise 1	67,25	136,85	223,07
Análise 2	52,13	119,04	208,89
Análise 3	44,15	105,74	181,76
Média	54,51	120,54	204,58

Tabela 7: Tamanho de partícula da resina GMA-DVBS2 (Feito pelo autor).

	Tamanho de Partícula (μm)		
	D(v;0,1)	D(v;0,5)	D(v;0,9)
Análise 1	73,74	137,65	224,30
Análise 2	52,94	111,82	200,76
Análise 3	63,76	121,90	206,34
Média	63,48	123,79	210,47

Levando em consideração a média dos resultados obtidos em triplicata para D(v;0,5), as análises de tamanho das partículas para a resina STY-DVBs03 mostraram um tamanho médio das esferas na ordem de 106,52 μm . Em geral, esta resina apresentou o menor tamanho de partícula. Já para as resinas GMA-DVBS2 e DVBS1, os tamanhos médios ficaram bem próximos, sendo 120,54 e 123,79 μm respectivamente.

5.1.4 Porosidade

A análise de área superficial específica (S_{BET}), volume e tamanho médio dos poros para as resinas são mostrados na Tabela 8 apresentada abaixo. Os resultados da S_{BET} são baseados na isoterma de adsorção de nitrogênio.

Tabela 8: Porosidade das resinas (Feito pelo autor).

Resina	Área superficial específica (S_{BET})	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro de poros (Å)

	(m ² /g)		
STY-DVBS1	90,9774	0,3221	141,6216
GMA-DVBS2	110,2381	0,3256	118,1531

Observando os resultados obtidos, confirma-se que as resinas poliméricas sulfonadas são macroporosas. A classificação de acordo com o diâmetro dos poros tem sido feita pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (SING, 1985), que os tem denominado como microporos (diâmetro < 2nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50nm) e macroporos (diâmetro > 50nm), justificando seu aspecto leitoso já mencionado.

5.1.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Observando o espectro da resina STY-DVBS2 (Figura 10) pode-se notar, tal como para a resina GMA-DVBS2, a aparecimento de uma banda larga e intensa próximo à 3400 cm⁻¹, referente ao alongamento da ligação - OH dos grupamentos ácido sulfônico. As bandas em 1228, 1180 e 1122 cm⁻¹ correspondem à deformação axial simétrica do grupo S(=O)₂, enquanto que as bandas em 1047 e 1017 cm⁻¹, correspondem à deformação axial assimétrica deste grupo (LOPES; FASCIO, 2004; SILVERSTEIN et al., 2007). O mesmo comportamento no espectro ocorre para a resina DVBS, já que essas duas resinas apresentam estruturas extremamente similares, sendo a única diferença o número de ligações cruzadas, que para fins de identificação dos grupamentos funcionais incorporados, neste caso, não interferem de maneira significativa.

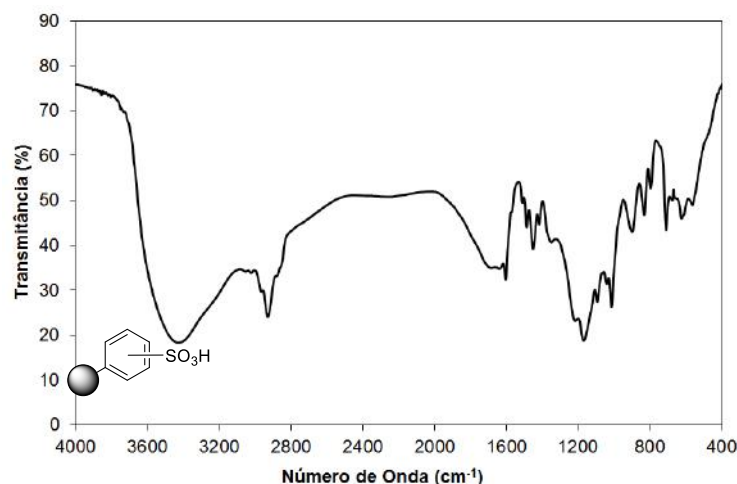


Figura 10: Espectro da resina STY-DVBS2 (Feito pelo autor).

A análise do espectro da resina GMA-DVBS2 (Figura 11) revela a presença de bandas em aproximadamente 3400 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação O-H. Comparando-se essa banda com a da resina GMA-DVB, pode-se notar um alargamento e aumento da intensidade. Esse fato pode ser explicado pela abertura do anel epoxídico resultando na formação de um grupamento -OH livre. Além disso, os grupamentos sulfônicos também possuem hidroxilas livres capazes de realizar ligação de hidrogênio e, conseqüentemente, promover o alargamento da banda. Outra mudança observada é o aparecimento de bandas em 1240, 1200, 1060 e 1050 cm^{-1} , todas relacionadas à deformação axial dos grupos $\text{S}(=\text{O})_2$ dos grupos sulfônicos, sendo as duas primeiras de deformação simétrica e as duas últimas, de deformação assimétrica (LOPES & FASCIO, 2004; SILVERSTEIN et al., 2007)

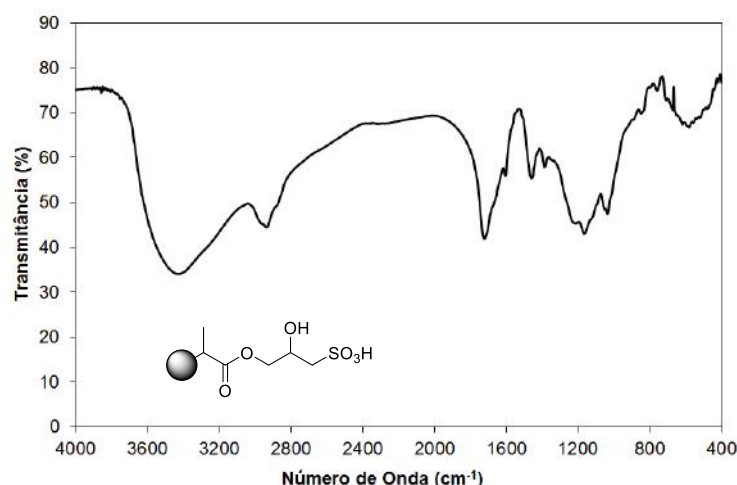


Figura 11: Espectro da resina GMA-DVBS2 (Feito pelo autor).

5.2 Avaliação da reprodutibilidade e determinação do erro na determinação de amônia em amostras aquosas por analisador de íon seletivo amônia

O preparo de soluções de amônia em água e a dosagem no equipamento analisador de íon seletivo amônia requerem alguns cuidados a fim de minimizar erros de leitura de concentração por perda de amônia. Buscou-se então, neste experimento, determinar a reprodutibilidade no preparo e dosagem das amostras aquosas de amônia. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 9. Através dos testes com amostras preparadas em mesmas concentrações, foi possível determinar a média, desvio padrão e o erro das

amostras analisadas em uma planilha excel seguindo metodologia utilizada por Silva, 2013.

Tabela 9: Resultado de análise de amônia em água (Feito pelo autor).

Análise	Conc. medida (mg/L)
1	21,20
2	22,30
3	21,60
4	21,90
5	22,10
6	21,90
7	22,10
8	21,60
9	22,70
Média	21,93
Desvio padrão	0,44
Erro	0,15

5.3 Avaliação do desempenho das resinas no processo de batelada

Os resultados das avaliações dos desempenhos das resinas no processo de batelada estão apresentados na forma de gráficos, divididos em duas análises: a primeira relaciona a massa dos adsorventes analisados em gramas *versus* eficiência de adsorção de amônia em água na temperatura de 25°C. A segunda análise apresentada relaciona o tempo de contato das resinas adsorventes com a solução de amônia na mesma concentração (20ppm) *versus* eficiência de adsorção de amônia na mesma temperatura.

5.2.1 Efeito da variação da massa de adsorvente

Os resultados da influência da variação de massa das resinas STY-DVBS1, DVBS2, GMA-DVB, GMA-DVBS2 em relação a adsorção de amônia em água na temperatura de 25°C estão esboçados no gráfico abaixo (Figura 12). Em todos os testes, as resinas foram deixadas em contato com uma solução de amônia a 20ppm por 15 minutos no shaker.

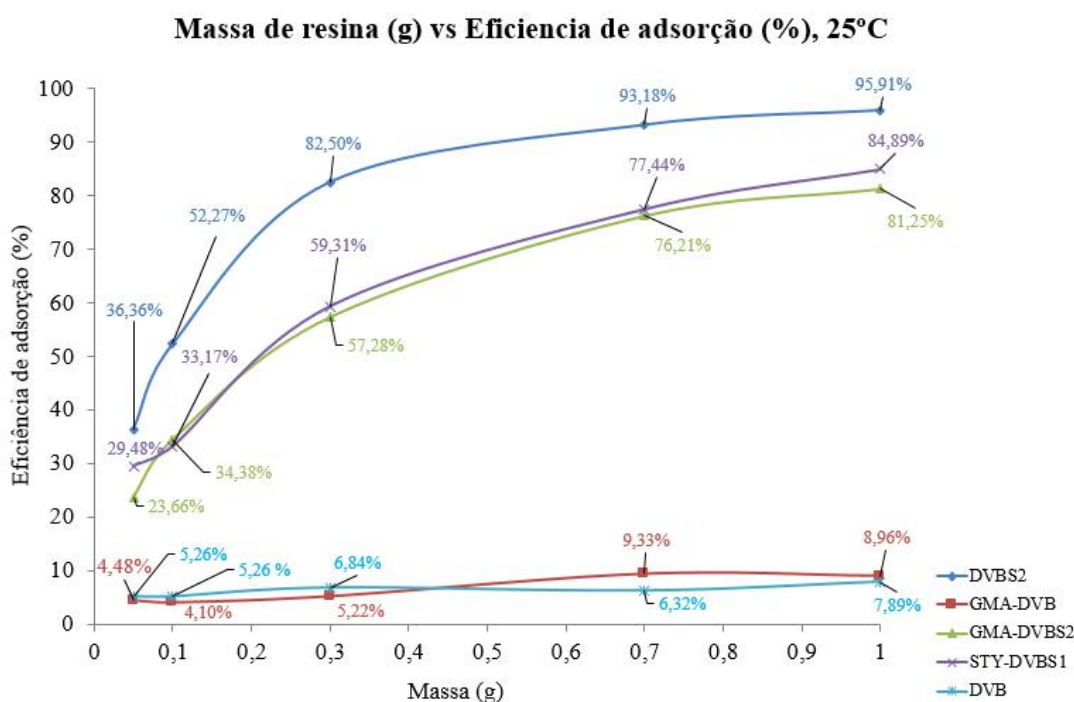


Figura 12: Gráfico da massa de resina polimérica *versus* eficiência de adsorção de amônia (Feito pelo autor).

Analisando o gráfico da Figura 12, é possível notar que o aumento da massa para todas as resinas promoveu o aumento na eficiência de adsorção de amônia. Observa-se também que a sulfonação das resinas GMA-DVB e DVB aumentaram abruptamente os valores de adsorção. Em relação a GMA-DVB, sua sulfonação transformando-a em GMA-DVBS2 promoveu para massa de 0,7 g um aumento de 66,8% na adsorção de amônia, enquanto para a massa de 1,0g o ganho foi de 72,29%. Já em relação a resina DVB, sua sulfonação modificando-a para DVBS2 utilizando a massa de 0,7g promoveu um aumento de 86,86% na adsorção de amônia. É importante frisar que para a massa de 0,7 g de qualquer uma das resinas sulfonadas (GMA-DVBS2, STY-DVBS1 e DVBS2), a adsorção obtida mínima foi de 76,21% da concentração de amônia da solução inicial (20 ppm) fazendo com que após o processo adsorptivo, a concentração da solução fosse de 4,75 ppm mostrando ser efetivo como tratamento de polimento para soluções aquosas com baixa concentração de amônia a fim de enquadrá-las na concentração de amônia

máxima exigida pela norma técnica Feema, NT 202, R-10, 1986, que se aplica aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, inclusive a rede pública de esgotos definindo como teor máximo 5 mililitros de amônia por litro no descarte de efluentes.

Com relação as resinas STY-DVBS1 e GMA-DVB2, notou-se que a mudança do monômero não alterou significativamente o resultado na adsorção de amônia da água, sendo sempre muito similares. A maior discrepância adsortiva entre essas resinas observada foi de 5,82% na massa de 0,05 g.

Para esse teste observou-se que o adsorvente com maior capacidade de adsorção da amônia em água foi a resina DVBS2 passando os 95% de adsorção para a massa de 1g.

5.2.2 *Efeito da variação do tempo de contato*

Os resultados da influência da variação do tempo de contato *versus* a eficiência de adsorção de amônia para a massa de 0,7 g das resinas STY-DVBS1, DVBS2, GMA-DVB, GMA-DVBS2 nas temperaturas de 25°C estão esboçados nos gráficos abaixo (Figura 13). Todas as resinas foram deixadas em contato com uma solução de amônia a 20 ppm por 5, 10, 15, 30 e 60 minutos no *shaker*.

Tempo de contato da solução vs Eficiência de adsorção

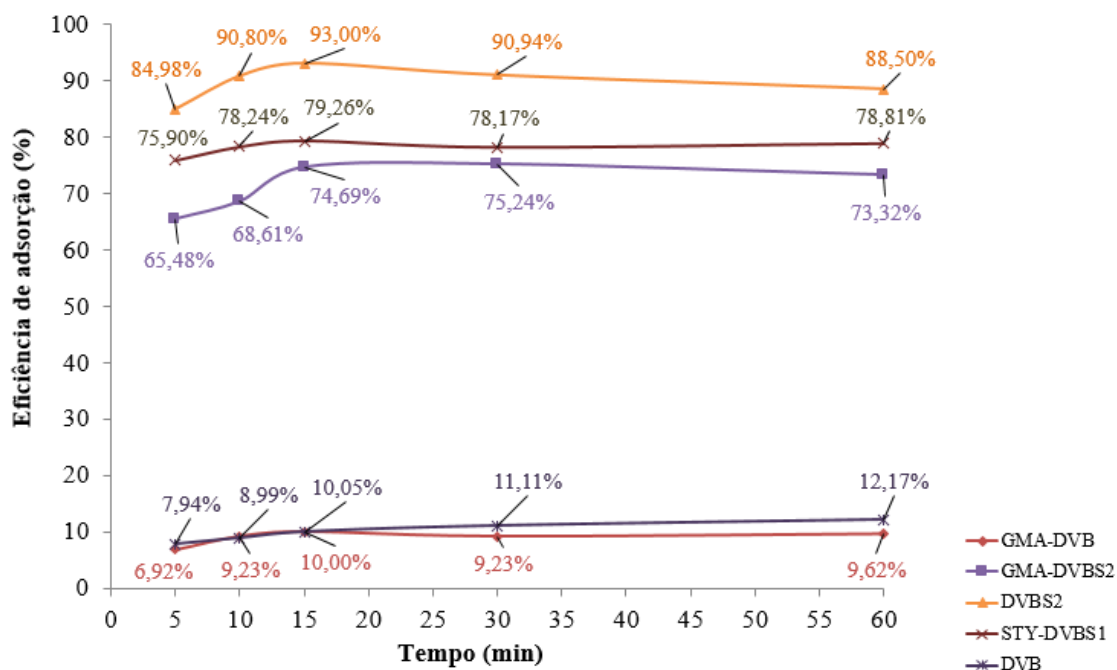


Figura 13: Gráfico do tempo de contato da solução de amônia à 20ppm com 0,7g das resinas poliméricas *versus* eficiência de adsorção à 25°C (Feito pelo autor).

Analisando o gráfico da Figura 13, é possível observar que o tempo de contato da solução aquosa de amônia com as resinas poliméricas porosas a 25°C não acarretou em uma diferença tão significativa na eficiência de adsorção de amônia das resinas quanto o teste em relação a massa. Pode-se notar também que a diferença mais significativa em relação a porcentagem de adsorção ocorreu na resina GMA-DVBS2, a qual apresentou uma diferença de 7,84% na concentração final da solução entre os tempos de 5 e 60 minutos.

Com relação as resinas STY-DVBS1 e GMA-DVB2, notou-se que para o teste em relação ao tempo, a mudança do monômero alterou significativamente o resultado na adsorção de amônia da água no tempo de 5 e 10 minutos, sendo que a partir do tempo de 15 minutos as duas resinas mostraram uma performance similar. A maior discrepância entre essas resinas observada foi de 10,42% no tempo de 5min.

Notou-se que a sulfonação das resinas GMA-DVB e DVB, transformando-as em GMA-DVBS2 e STY-DVBS1, respectivamente, gerou o resultado esperado em relação a adsorção de amônia, aumentando de maneira muito significativa a diferença na adsorção entre as resinas não sulfonadas e as resinas modificadas por sulfonação.

A maior porcentagem de eficiência de adsorção de amônia dentre todas as resinas foi obtida no tempo de 15 minutos pela resina DVBS2 alcançando 93,00% de adsorção.

5.2.3 *Isotermas*

Os gráficos das isotermas de adsorção nos mostram como cada resina estudada adsorve a amônia presente na água, estimando a quantidade adsorvida em função da concentração no equilíbrio (SILVA, 2013). Para determinação da concentração de soluto adsorvido por unidade de massa (q_e) foi utilizada a Equação (2) já mencionada no item 3.5.1, e plotados os gráficos q_e versus C_e para as resinas: DVBS2, STY-DVBS1, GMA-DVB e GMA-DVBS2 mostrados nas Figura 14. A Figura 15 mostra um gráfico comparativo contendo as isotermas de todas os adsorventes estudados.

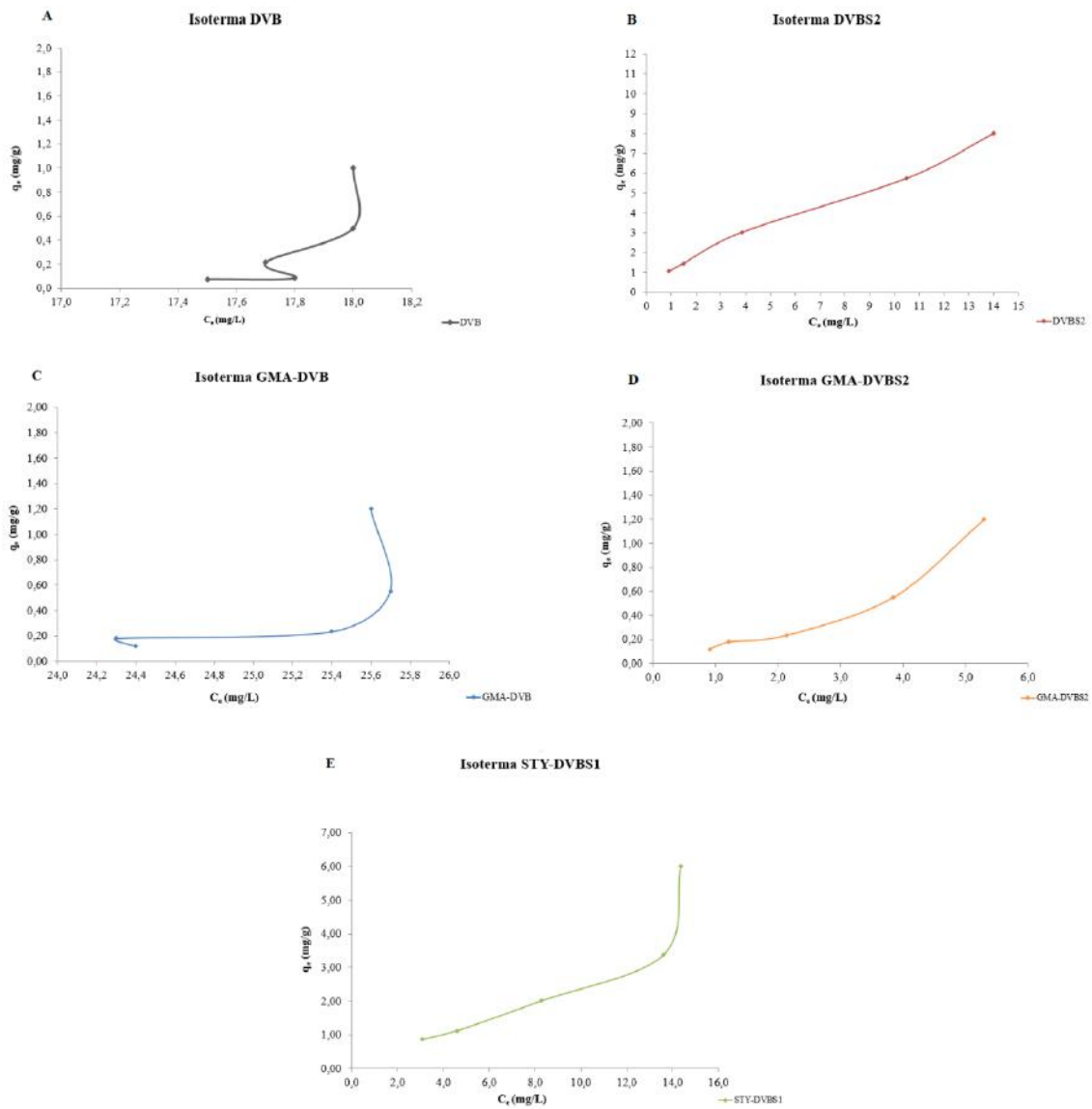


Figura 14: Isotermas de adsorção. **(A)** Isoterma da resina DVB. **(B)** Isoterma resina DVBS2. **(C)** Isoterma resina GMA-DVB. **(D)** Isoterma resina GMA-DVBS2 **(E)** Isoterma resina STY-DVBS1 (Feito pelo autor).

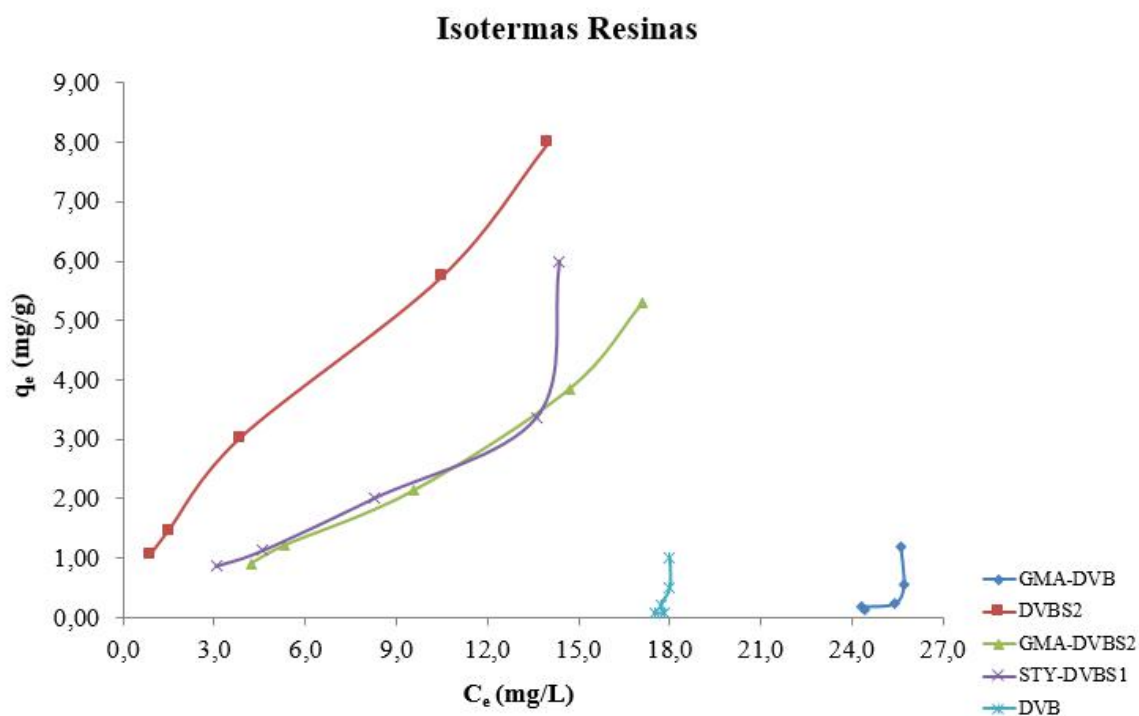


Figura 15: Isotermas obtidas para as resinas GMA-DVB, GMA-DVBS2, STY-DVBS1 e DVB e DVBS2 (Feito pelo autor).

Ao analisar o gráfico apresentado na Figura 13 é importante notar que os valores de C_e aumentam a medida que o valor de q_e cresce, sugerindo que a adsorção ocorreu em multicamadas.

Além disso podemos classificar as isotermas GMA-DVB e GMA-DVBS2 como isotermas tipo III, segundo classificação de BRUNAUER, características em sistemas com presença de macroporos comprovado pelo resultado do teste de porosidade apresentado no item 5.1.4 presente nessa dissertação. Esse tipo de isoterma se caracteriza como sistemas de interações fracas.

Já as isotermas DVBS e STY-DVBS1, podem ser classificadas como tipo II e tipo IV respectivamente, sendo os tipos mais encontrados em medidas de adsorção em sistemas contendo poros no intervalo de macroporos comprovado pelo resultado do teste de porosidade apresentado no item 5.1.4 presente nessa dissertação.

5.2.4 Linearizações das isothermas de Langmuir

Os gráficos já traçados de q_e versus C_e , para todas as resinas estudadas foram adaptados ao modelo de Langmuir utilizando a Equação (1) e linearizados a partir da Equação (3), ambas mencionadas no item 3.5.1 desta dissertação e mostrados a seguir na Figura 16.

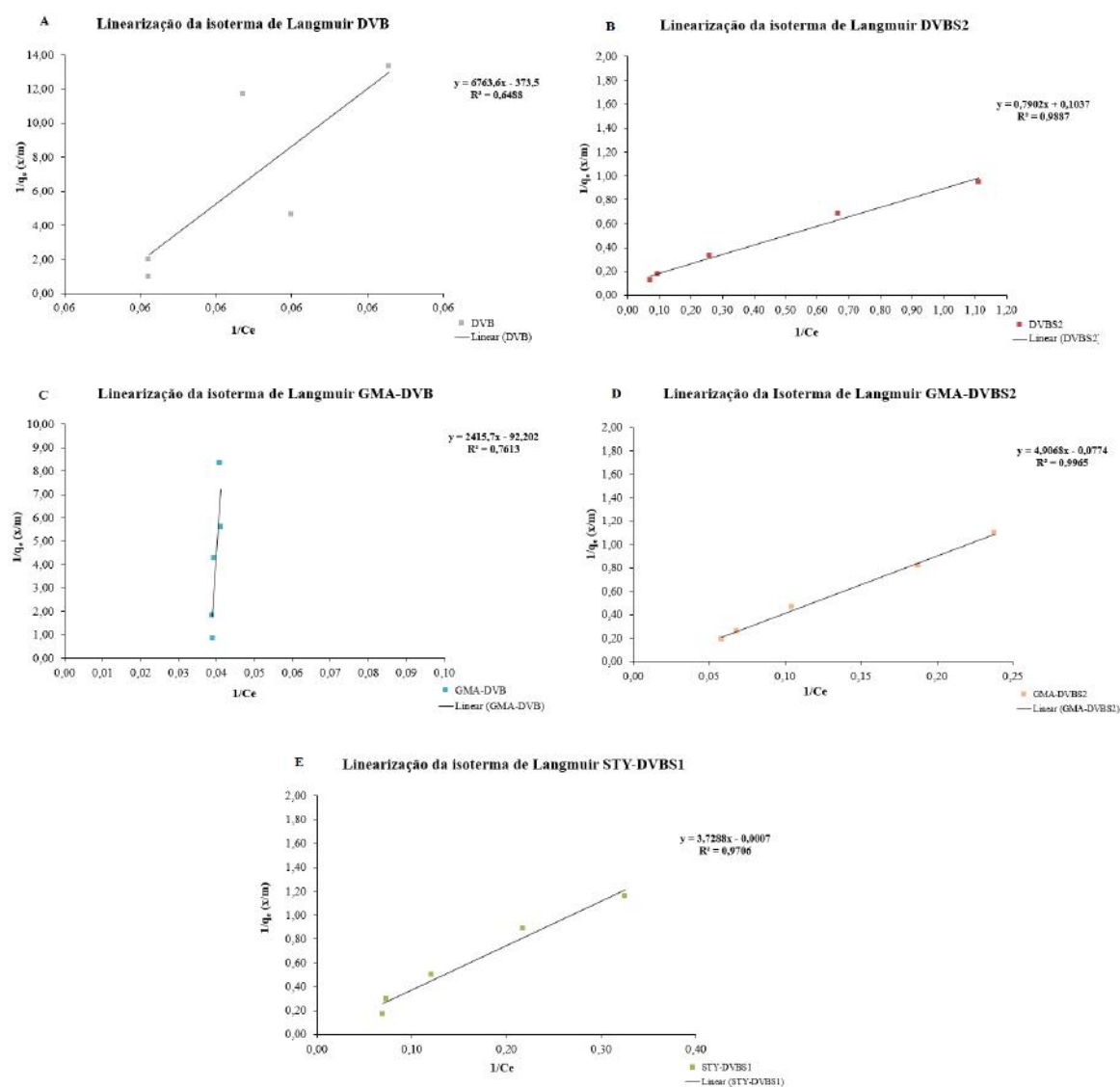


Figura 16: Linearizações das isothermas de Langmuir: (A) Linearização de Langmuir para resina DVBS. (B) Linearização de Langmuir para resina DVBS2. (C) Linearização de Langmuir para resina GMA-DVB. (D) Linearização de Langmuir para resina GMA-DVBS2 (Feito pelo autor). (E) Linearização de Langmuir para resina STY-DVBS1

Utilizando as linearizações foi possível determinar os parâmetros dos modelos estudados que são apresentados abaixo na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros do modelo de Langmuir de adsorção de amônia das resinas DVBS2, STY-DVBS1, GMA-DVB, GMA-DVBS2, concentração inicial da solução 20ppm, massas 0,05 a 1 g, tempo de contato 15 minutos (Feito pelo autor).

Adsorventes	k	q _{máx}	R ²
DVBS2	0,1312	9,6432	0,9887
STY-DVBS1	-0,0002	-1428,5714	0,9706
GMA-DVB	-0,0382	-0,0108	0,7613
GMA-DVBS2	-0,0162	-11,9617	0,9882
DVB	-0,0552	-0,0026	0,6488

A partir dos dados da Tabela 10 pode-se concluir que as resinas DVBS2, e GMA-DVBS2 apresentaram os maiores coeficientes de correlação. Entretanto as resinas STY-DVBS1, GMA-DVB e GMA_DVBS2 mostraram valores calculados para os parâmetros de k e q_{máx} negativos, indicando que para os sistemas estudados, o modelo de Langmuir não os representa bem.

5.2.5 Linearização das isotermas de Freundlich

Os gráficos já traçados de q_e versus C_e, para todas as resinas estudadas foram adaptados ao modelo de Freundlich utilizando a Equação (4) e linearizados a partir da Equação (5), ambas mencionadas no item 3.5.1 desta dissertação e mostrados a seguir na Figura 15.

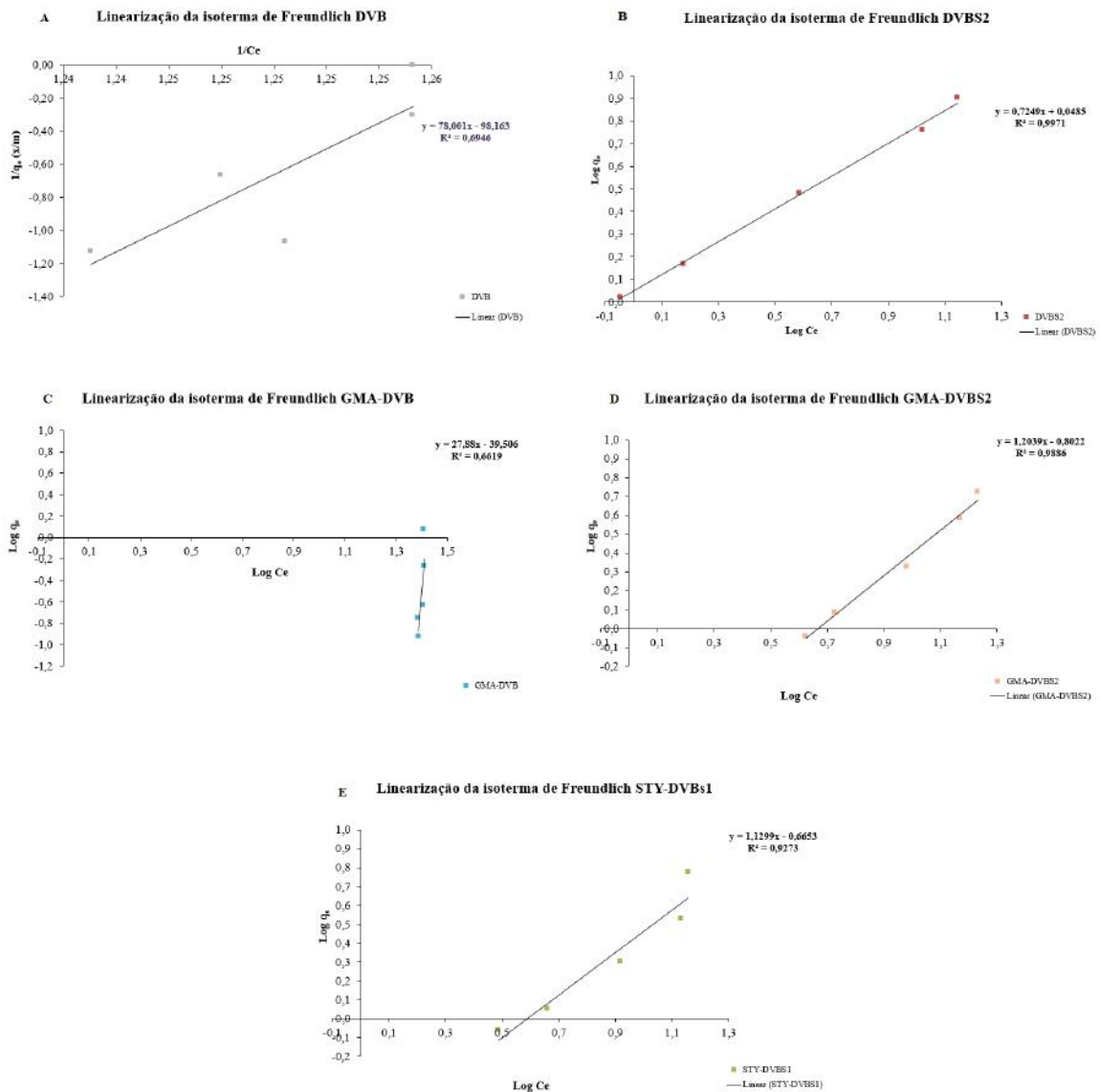


Figura 17: Linearizações das isotermas de Freundlich: **(A)** Linearização de Freundlich para resina DVBS. **(B)** Linearização de Freundlich para resina DVBS2. **(C)** Linearização de Freundlich para resina GMA-DVB. **(D)** Linearização de Freundlich para resina GMA-DVBS2 **(E)** Linearização de Freundlich STY-DVBS1.

Utilizando as linearizações foi possível determinar os parâmetros dos modelos estudados que são apresentados abaixo na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros do modelo de Freundlich de adsorção de amônia das resinas DVBS2, STY-DVBS1, GMA-DVB, GMA-DVBS2, concentração inicial da solução 20ppm, massas 0,05 a 1g, tempo de contato 15 minutos.

Adsorventes	k	n	R²
DVBS2	5,3076	1,3795	0,9971
STY-DVBS1	13,4865	0,8850	0,9273
GMA-DVB	7,59E ⁺²⁷	0,0359	0,6619
GMA-DVBS2	17,9929	0,7967	0,9854
DVB	1,00E+78	0,0128	0,6946

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que todos os objetivos dessa dissertação foram alcançados, bem como: síntese via polimerização em suspensão a resina porosa reticulada a base de poli(glicidil-co-divinilbenzeno) e modificação utilizando grupos sulfônicos, a partir de reação de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado. Caracterização das resinas quanto ao seu aspecto morfológico através de microscopia óptica, porosidade, capacidade de troca e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Além disso foi avaliado e comprovada a eficácia de remoção de amônia da água pelas resinas sintetizadas pelo processo de tratamento em batelada tanto em relação a tempo quanto em relação a massa. É importante frisar que para a massa de 0,7 g de qualquer uma das resinas sulfonadas (GMA-DVBS2, STY-DVBS1 e DVBS2), a adsorção obtida mínima foi de 76,21% da concentração de amônia da solução inicial (20 ppm) fazendo com que após o processo adsorptivo, a concentração da solução fosse de 4,75 ppm mostrando ser efetivo como tratamento de polimento para soluções aquosas com baixa concentração de amônia a fim de enquadrá-las na concentração de amônia máxima exigida pela norma técnica Feema, NT 202, R-10, 1986, que se aplica aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, inclusive a rede pública de esgotos definindo como teor máximo 5 mililitros de amônia por litro no descarte de efluentes.

Análise dos modelos termodinâmicos de adsorção (Langmuir e Freundlich) aplicados aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção de amônia em função da variação da massa e do tempo de ambas as resinas, justificando os resultados obtidos.

7. REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 3ª Ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.

AHMED, M.; MALIK, M. A.; PERVEZ, S.; RAFFIQ, M. “Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads”, **European Polymer Journal**, v.40, pp.1609–1613, 2004.

AVERSA, T. M. **Obtenção e caracterização de resinas poliméricas sulfonadas e avaliação na remoção de contaminantes da água**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

AZANOVA, V. V.; HRADIL, J.; ŠVEC, F.; PELZBAUER, Z.; PANARIN, E. F. “Reactive Polymer 60 glycidyl methacrylate styrene ethylene dimethacrylate terpolymers modified with strong- acid groups”, **Reactive Polymers**, v.12, pp. 247-260, 1990.

BADER, M. S. H. “Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations”, **Desalination**, v.208, pp. 159–168, 2007.

BALCI, S., DINÇEL, Y. “Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method”, **Chem. Eng. Proc.**, v. 41, pp. 79–85, 2002.

BERNARDO, C. N. **Análise da remoção dos íons cálcio e magnésio da água por resinas poliméricas DVB e MMA-DVB quimicamente modificadas usando planejamento experimental**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

CAVALCANTE, F. R. et al. “Desenvolvimento de dispositivo eletromagnético para prevenção do processo de incrustação em dutos de petróleo”, **GEINTEC**, v. 2, n. 1, pp.1-11. 2012.

CHEN, J. P.; CHUA, M. L.; ZANG, B. “Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins”, **Waste management**, v. 22, pp. 711–719, 2002.

CORMACK, P. A. G.; DAVIES, A., FONTANALS, N. “Synthesis and characterization of microporous polymer microspheres with strong cation-exchange character”, **Reactive & Functional Polymers**, n.72, pp.939–946, 2012.

CONEGLIAN, C. M. R.; CONCEIÇÃO, D. M.; ANGELIS, D, F.; MARCONATO, J. C.; BIDÓIA, E. “Diminuição da concentração de amônia em efluente industrial de refinaria de petróleo”, **Salusvita**, v. 21, n. 1, pp. 35-42, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 357/05**, estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 430/11**, complementa e altera a Resolução n° 357/2005. Brasília: SEMA, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

FANG, H. Y.; CHOU, M. S.; HUANG, C. W. “Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater”, **Wat. Res.**, v. 27, n. 12, pp. 1.761-1765, 1993.

FERREIRA, L. H.; HARTWIG, D. H.; ROCHA-FILHO, R. C. “Algumas Experiências Simples Envolvendo o Princípio de Le Chatelier”, **Química Nova**, n. 5, pp. 28-31, 1997.

FREUNDLICH, H.M.F. “Über die adsorption in lösungen”, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57A, pp. 385–470, 1906.

HARKNESS, J. S.; DWYER, G. S.; WARNER, N. R.; PARKER, K. M.; MITCH, W. A.; VENGOSH, A. “Iodide, bromide, and ammonium in hydraulic fracturing and oil and gas wastewaters: environmental implications,” **Environmental Science Technology**, v. 49, pp. 1955–1963, 2015.

IP, Y. K.; CHEW, F.; RANDALL, D. J. “Ammonia toxicity, tolerance and excretion”, **Fish Physiology**, v. 20, pp. 109 – 146, 2001.

JORGENSEN, T. C.; WEATHERLEY, L. R. “Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants”, **Water research**, v. 37, pp. 1723-1728, 2003.

KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; MAASTIK, A. “Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation–flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications”, **Journal Mater. Cycles Waste Manag.**, v. 10, pp.79–86, 2008.

LANGMUIR, I. “Adsorption of gases on planes surface of glass, mica and platinum”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361, 1918.

LEON-GONZALEZ, M. E.; PEREZ-ARRIBAS, L. V. “Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration”, **Journal of Chromatography A**, v.902, n.1, pp.3-16, 2000.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; CUNHA, J. W. S. D.; AFONSO, J. C. “Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process,” **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, pp. 1560–1564, 2009.

- LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; 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”, **Quim. Nova**, v. 31, n.5, pp. 1237-1242, 2008.
- MASQUE, N.; MARCE, R. M.; BORRULL, F. “New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water”, **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v.17, n.6, pp.384-394, 1998.
- MOMMENSEN, T.P.; WALSH, P. J. “Biochemical and environmental perspectives on nitrogen metabolism in fishes”, **Experientia**, v. 48, pp. 583-593, 1992.
- NEFF, J. M.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. “Produced water: overview of composition, fates and effects,” **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**, p. 3-54, 2011.
- PADMAKUMARI, T. V.; KALEEKKAL, N. J.; MOHAN, D.; VELMURUGAN, S. PARK, J.-B.; LEE, S.-H.; LEE, J.-W.; LEE, C.-Y. “Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite”, **J. Hazard. Mater.**, v. 95, pp. 65–79, 2002.
- PADMAKUMARI, T. V. ; KALEEKKAL, N. J.; MOHAN, D.; VELMURUGAN, S. “Removal of nitrogen containing reducing agents from water coolant systems using ion exchange resin and membranes”, **Journal Applied Polymer Science**, pp. 1-8, 2016.
- PATIL, A.; NANDA, J.; WAIKAR, J. “Treatment of produced water using chelating resins: laboratory case study”, **Society of Petroleum Engineers (SPE) International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands**, pp.13-15, 2015.
- PHOL, C. A.; STILLIAN, J. R.; JACKSON, P. “Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography”, **Journal of Chromatography A**, v.789, pp.29–41, 1997.

PIROGOV, A. V.; CHERNOVA, M. V.; NEMTSEVA, D. S.; SHPIGUN, O. A. "Sulfonated and sulfoacylated poly(styrene–divinylbenzene) copolymers as packing materials for cation chromatography", **Anal Bioanal Chem**, v.376, pp.745–752, 2003.

RANDALL, D. J.; TSUI, T. K. N. "Ammonia toxicity in fish", **Marine pollution bulletin**, v. 45, pp. 17-23, 2002.

RUIZ, R.; BLANCO, C.; PESQUERA, C.; GONZÁLEZ, F.; BENITO, I.; LÓPEZ, J. L. "Zeolitization of a bentonite and its application to the removal of ammonium ion from waste water", **Applied Clay Science**, v. 12, pp. 73-83, 1997.

SICA, M.; DUTA, A.; TEODOSIU, C.; DRAGHICI, C. "Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin. Clean Technology Environmental Policy", v. 12, n. 2, pp. 351-359, 2014.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E. "Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos", **Química Nova**, v. 24, n. 3, pp. 324-330, 2001.

SOLTANI, S.; MOWLA, D.; VOSSOUGH, M.; HESAMPOUR. Experimental investigation of oily water treatment by membrane bioreactor. **Desalination**, v.250, pp.598–600, 2010.

SOUZA, J.S.I. "Enciclopédia agrícola brasileira", São Paulo, **EDUSP**, 2004. v. 2, pp. 61, 2004.

SPRYNSKYY, M.; LEBEDYNETS, M.; ZBYTNIIEWSKI, R.; NAMIEŚNIK, J., BUSZEWSKI, B. "Ammonium removal from aqueous solution by natural zeolite, Transcarpathian mordenite, kinetics, equilibrium and column tests", **Sep. Pur. Tech.**, v. 46, pp. 155–160, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. p.4-10, 256.

TOMASSO, J. R. “Toxicity of nitrogenous wastes to aquaculture animals”, **Reviews in Fisheries Science**, v. 2, n. 4, pp. 291-314, 1994.

USEPA. “Aquatic Life Criteria – Ammonia”, 2014. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/ammonia/>. Acesso em fev. 2018.

VALENTE, J. P. S. “Hidrogeneofalato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO₂”, **Eclética Química**, v. 27, 2002.

WANG, Y.; KMIYA, Y.; OKUHARA, T. “Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite”, **Water research**, v. 41, pp. 269 – 276, 2007.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. “Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment”, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, pp.692–697, 2014.

ZHU, G.; PENG, Y.; Li, B.; GUO, J.; YANG, Q.; WANG, S. “Biological Removal of Nitrogen from Wastewater”, **Reviews of environmental contamination and toxicology**, v. 192, pp. 159 – 195, 2008.