APLICAÇÃO DE ADSORÇÃO PARA REMOVER AMÔNIA DE EFLUENTES SUINÍCOLAS PRÉ-TRATADOS

Martha Mayumi Higarashi*, Airton Kunz e Rosemari Martini Mattei Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa em Suínos e Aves, CP 21, 89700-000 Concórdia – SC, Brasil

Recebido em 8/8/07; aceito em 26/10/07; publicado na web em 2/7/08

ADSORPTION APPLIED TO THE REMOVAL OF AMMONIA FROM PRE-TREATED PIGGERY WASTEWATER. The aim of this work is to evaluate the use of natural zeolites to remove the NH_4^+ that remains in effluents from swine facilities which were submitted to physico-chemical and biological treatments. Experiments were made in batch made adding 5% (w/w) of adsorbent (0.6-1.3 and 3.0-8.0 mm) to synthetic and real swine facilities effluents. The results show that ammonium removal is influenced by adsorbent particle size and the presence of other ions in the effluent. The adsorption equilibrium was described by Langmuir as well as Freundlich isotherms and the kinetic data fitted well a pseudo-second order model.

Keywords: swine wastewater; nutrient adsorption; zeolites.

INTRODUÇÃO

Historicamente, a produção animal sempre manteve uma relação de sinergia com a agricultura, constituindo-se em uma importante fonte de nutrientes para diferentes culturas nas tradicionais propriedades rurais familiares.

Entretanto, nas últimas três décadas a pecuária tem sofrido grandes transformações com a migração do modelo de produção para os sistemas intensivos, os quais, freqüentemente, concentram os rebanhos em unidades confinadas (sobretudo na avicultura e suinocultura). Tais mudanças possibilitaram aumentar a eficiência da produção, reduzir a mortalidade e prover produtos animais de maior qualidade e segurança.¹ Por outro lado, a ruptura do vínculo entre as atividades agrícolas e pecuárias teve como conseqüência a concentração regional de atividades agropecuárias específicas. Assim, muitas regiões no mundo passaram a concentrar rebanhos cujas populações animais eram muitas vezes superiores a sua capacidade de suporte, aumentando os riscos de comprometimento da qualidade do solo, água e ar.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana -USEPA, as fontes difusas de nutrientes, dentro das quais se incluem as atividades agropecuárias, são as principais responsáveis pela aceleração nos processos de eutrofização das águas superficiais ao redor do planeta.²

O aumento na concentração de nitrato em águas de abastecimento também tem sido outra questão recorrente nos fóruns de discussão relativos aos problemas de saúde pública e ambiental associados às atividades agrícolas, visto que os dejetos animais são ricos em amônia, a qual pode ser convertida a nitrato em meios aeróbios, como rios turbulentos. A ingestão de nitrato e nitrito com a água está associada a dois efeitos adversos à saúde pública: a indução da metemoglobinemia e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas, através de reação de nitrosação.³

Embora a aplicação no solo para a produção agrícola seja o destino de praticamente todo o dejeto animal produzido no Brasil, em muitas regiões de baixa aptidão agrícola, a única opção que asseguraria a continuidade da atividade em consonância com a

Legislação Ambiental vigente, seria a implantação de tratamentos para esses efluentes.

Recentemente, muito tem se avançado no desenvolvimento de sistemas compactos de tratamentos de dejetos de suínos, baseados em separação de fases e reatores biológicos consecutivos.^{4,5} Embora tais sistemas sejam muito efetivos na remoção de carga orgânica (DQO e DBO), sua eficiência para nutrientes é limitada,⁶ não atingindo para esses parâmetros os valores legais estabelecidos para a liberação do efluente no ambiente.⁷

A adsorção é um processo bastante eficiente para remover amônia do meio aquoso, entretanto a utilização de resinas trocadoras iônicas para o tratamento de efluentes é economicamente inviável.⁸ Por outro lado, alguns minerais naturais, como as zeólitas e algumas argilas, possuem grande capacidade de troca catiônica. Estudos recentes têm demonstrado a eficiência de adsorventes naturais na remoção de amônia de diferentes efluentes brutos, tais como esgotos domésticos e sintéticos,⁹⁻¹¹ chorume de aterros sanitários,¹² efluentes de laticínios e dejetos suínos.^{13,14}

Apesar dos custos dos minerais adsorventes naturais serem menores que os das resinas trocadoras, o tratamento de efluentes brutos altamente concentrados, tais como os suinícolas, poderia levar a uma rápida saturação dos adsorventes, o que resultaria na geração de grandes volumes de resíduos sólidos os quais, por sua vez, deverão ser corretamente destinados (regenerados, reutilizados como fertilizantes ou adequadamente dispostos).

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a possibilidade de utilizar a zeólita natural clinoptilolita-mordenita para remover amônia em tratamento terciário de efluentes suinícolas oriundos de uma unidade compacta de tratamento.

Foram realizados ensaios em regime de batelada, comparando amostras de efluentes reais e sintéticas para avaliar o efeito da matriz, utilizando duas faixas de granulometria de zeólitas. Os resultados foram analisados através da aplicação de modelos de isotermas de adsorção e de cinética de sorção.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de efluentes suinícolas

Artigo

Vol. 31, No. 5

pré-tratados na Estação Compacta de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS), instalada na Embrapa Suínos e Aves, em Concórdia, SC, cuja Unidade de Produção de Suínos tem capacidade instalada para 4.000 animais.

O esquema do sistema de tratamento¹⁵ pode ser acessado na forma de Material Suplementar (Figura 1S), sendo que as coletas foram feitas na tubulação de descarga do Reator Biológico Aeróbio (RBA).

As amostras de efluentes foram filtradas em membranas de microfibra de vidro 0,7 μ m para remover partículas suspensas de lodo ativado e utilizadas em seguida ou, no máximo em 24 h após a coleta, mantidas sob refrigeração adequada.

Antes de cada ensaio, determinou-se o pH e a concentração inicial de N-NH₄⁺ por destilação micro-kjeldahl do efluente coletado, visto que o mesmo apresenta uma alta variabilidade. De acordo com Kunz *et al.*,¹⁵ o valor médio de nitrogênio total kjeldahl (NTK = N-orgânico + N-NH₄⁺) do efluente oriundo da ETDS, no decorrer do ano em que os experimentos foram realizados foi de 178,02 ± 101,14 mg L⁻¹.

Os efluentes sintéticos foram preparados baseados nas análises dos efluentes reais, utilizando-se reagentes de grau analítico e água destilada e deionizada de acordo com o procedimento descrito por Kithome *et al.*.¹⁶

Adsorvente

O adsorvente empregado nos experimentos foi uma zeólita natural comercial (Celta Brasil Ltda., São Paulo) em duas faixas de granulometria (0,6-1,3 e 3,0-8,0 mm), utilizadas conforme recebidas. As características e especificações do adsorvente foram fornecidas pela empresa que comercializa o produto, segundo a qual os principais componentes minerais do material utilizado eram clinoptilolita-mordenita 70-85%, densidade específica ($\delta_{específica}$)= 2,1-2,24 g cm⁻³ e área superficial específica Brunauer-Emmett-Teller (BET)= 38,05 m² g⁻¹.

Remoção de $\mathrm{NH_4^+}$ de efluentes suinícolas sintéticos e reais por adsorção

Coletou-se o efluente suinícola e analisou-se o mesmo de acordo com metodologias oficiais.^{17,18} As características do efluente pré-tratado na ETDS usado no experimento encontram-se listadas na Tabela 1.

Os ensaios descritos a seguir foram realizados de forma sim-

 Tabela 1. Características do efluente suinícola tratado na ETDS

рН	6,4
N-NH ₄ ⁺	59,0 mg L ⁻¹
DQO	876,0 mg L ⁻¹
DBO	240,0 mg L ⁻¹
Sólidos Totais	2.793 g L ⁻¹
Sólidos Fixos	2.013 g L ⁻¹
P _{total}	60,0 mg L ⁻¹
N-NO ₂ ⁻	84,74 mg L ⁻¹
N-NO ₃ ⁻	n.d.
Ca	47,5 mg L ⁻¹
Mg	54,0 mg L ⁻¹
K	744,0 mg L ⁻¹
Na	142,42 mg L ⁻¹
Cu	0,2 mg L ⁻¹
Fe	3,5 mg L ⁻¹
Zn	0,5 mg L ⁻¹

ples para os efluentes sintéticos e em duplicata para os efluentes reais: adicionou-se 5% (m/m) de adsorvente a 9 L do efluente sob agitação magnética e coletou-se em triplicata alíquotas de 10,0 mL do sobrenadante em intervalos de tempo que variaram entre 0,5 a 30 min (0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 15; 30 e 60 min). Analisou-se a concentração de N-NH₄⁺ das alíquotas coletadas utilizando destilação micro-kjeldahl e os resultados foram expressos em massa de íons trocados, de acordo com a Equação 1:¹²

$$q_t = \frac{(\gamma_0 - \gamma_t) v}{m_z} \tag{1}$$

onde: $q_t = massa de \text{ (ons trocados; } \gamma_0 = \text{ concentração inicial de N-NH}_4^+ \text{ em solução (mg L⁻¹); } \gamma_t = \text{ concentração de N-NH}_4^+ \text{ no tempo t (mg L⁻¹); } v = \text{ volume de efluente (L); } m_z = \text{ massa de zeólita em solução (g).}$

Cinética de adsorção

Avaliou-se a cinética de adsorção através da aplicação dos dados obtidos no experimento de remoção de NH_4^+ de efluentes a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.¹⁰

As formas lineares das equações cinéticas de pseudo primeira ordem (2) e pseudo segunda ordem (3) são mostradas a seguir:

$$\log (q - q_t) = \log q - \frac{k_1}{2,303} t$$
(2)

onde: q = quantidade de NH_4^+ adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹); q_t = quantidade de NH_4^+ adsorvido no tempo "t" (mg g⁻¹); k = constante de equilíbrio de pseudo primeira ordem (g mg⁻¹min⁻¹)

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q} t \tag{3}$$

onde: q = quantidade de NH₄⁺ adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); q_t = quantidade de NH₄⁺ adsorvida no tempo "t" (mg g⁻¹); h = k₂.q² e k₂ = constante de equilíbrio de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

Isotermas de adsorção

O experimento foi conduzido em batelada à 25 °C. Determinou-se o valor inicial de concentração de N-NH₄⁺ e pH do efluente suinícola real ([N-NH₄⁺]= 160 mg L⁻¹; pH= 6,3) e preparou-se um efluente sintético com essas mesmas características.

Os ensaios foram realizados em regime de batelada, utilizando amostras de 100 mL de efluentes aos quais foram adicionados adsorventes nas concentrações: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 15% (m/m).

As suspensões foram colocadas em um agitador orbital durante 180 min à velocidade de 100 rpm, decantadas por 60 min e o N-NH₄⁺ foi determinado na solução sobrenadante.

Os resultados foram expressos em massa de íons trocados (q_i) e os dados ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, amplamente utilizadas para analisar dados relacionados a tratamentos de efluentes.¹⁹

As expressões lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich são dadas pelas Equações 4 e 5, respectivamente:²⁰

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a}{K_L} C_e$$
(4)

onde: $C_e = \text{concentração de N-NH}_4^+$ remanescente na solução no equilíbrio; $K_L = \text{constante empírica de Langmuir relacionada à adsorção máxima; a = constante empírica de Langmuir relacionada à intensividade de ligação$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{5}$$

onde: $q_e = quantidade de N-NH_4^+ (mg)$ por massa de adsorvente (g); C = concentração de equilíbrio (mg L⁻¹); K_F = constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (L mg⁻¹); 1/n = constante de Freundlich relacionada com a intensidade de adsorção.

Regeneração do adsorvente

Foi realizado um estudo em escala de laboratório para avaliar a possibilidade de regenerar o adsorvente utilizado através de um procedimento simples que pudesse ser reproduzido em condições de campo; para tanto foram preparados 9 L de uma solução de efluente sintético com concentração de 100 mg L⁻¹ N-NH₄⁺ e pH 6 ajustado com tampão acetato.¹⁶

Adicionou-se 5% (m/m) de adsorvente ao efluente sintético sob agitação magnética, coletando alíquotas nos tempos conforme descrito no experimento de cinética de adsorção. A solução utilizada foi mantida em repouso durante 60 min para decantar a zeólita que foi, a seguir, drenada e lavada com água destilada. Para a recuperação do adsorvente, adicionou-se a este 1 L de solução salina 10 g L⁻¹ de NaCl e manteve-se a solução sob agitação magnética por 30 min, a seguir, a mesma foi coberta com filme plástico, permanecendo em repouso por 72 h. As zeólitas recuperadas foram então reutilizadas e a sua eficiência de remoção comparada àquela obtida com as zeólitas novas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Remoção de NH₄⁺ de efluentes suinícolas sintéticos e reais

Na Figura 1 pode-se observar a influência do tamanho de partícula de adsorvente na performance de remoção de nitrogênio amoniacal.

Como esperado, a capacidade de adsorção aumenta com o decréscimo no tamanho das partículas de zeólita: a concentração de



Figura 1. Sorção de NH_4^+ de efluentes sintéticos e reais sobre partículas de zeólita com tamanhos de 0,6-1,3 e 3,0-8,0 mm

N-NH₄⁺ no equilíbrio passou de 0,74 para 1,04 mg g⁻¹ para o efluente sintético e de 0,29 para 0,72 mg g⁻¹ para o efluente real, quando se diminuiu a faixa de tamanho de partículas de 3,0-8,0 para 0,6-1,3 mm. Isso ocorre porque a troca de íons aumenta com o decréscimo no tamanho das partículas, pois os cátions nas partículas menores de zeólita se encontram mais acessíveis para a troca em meio aquoso.²¹

A remoção de N-NH₄⁺ é menor para as amostras reais porque o efluente suinícola possui quantidades consideráveis de íons K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (Tabela 1), que são responsáveis pela redução na eficiência de troca de cátions NH₄⁺ pela zeólita.

A seqüência de seletividade da clinoptilolita para diferentes cátions é K⁺ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺. Assim, de acordo com dados da literatura,¹² a troca de NH₄⁺ em clinoptilolita é fortemente afetada pela pesença de K⁺, com redução de cerca de 32% na capacidade de troca de zeólitas com partículas de 0,5-2,0 mm, em experimentos utilizando efluente sintético contendo quantidades equivalentes de NH₄⁺:K⁺ (1:1).

Como pode ser observada na Figura 1, a capacidade de adsorção de N-NH₄⁺ pelas zeólitas com tamanho de partícula na faixa de 0,6-1,3 mm também diminuiu 30% para o efluente real comparado ao efluente sintético, muito embora a concentração de íons K⁺ fosse muito maior que de N-NH₄⁺ (cerca de 13:1 – Tabela 1).

Por outro lado, para as zeólitas com tamanho de partículas na faixa de 3,0-8,0 mm, a capacidade de troca de NH_4^+ diminuiu cerca de 60%. Assim, foi constatado que o grau de interferência da presença de outros cátions sobre a adsorção do NH_4^+ é influenciado pelo tamanho das partículas do adsorvente.

Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção de um determinado soluto da solução, o que, por sua vez, controla o tempo de residência do material adsorvido na interface sólido-líquido. Em termos práticos, tais estudos permitem prever a taxa na qual um poluente é removido do efluente, o que é de vital importância para se projetar apropriadamente plantas de tratamento por adsorção.²²

As Figuras 2 e 3 mostram os gráficos lineares de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente.

Os coeficientes de correlação (r²) para o modelo cinético de pseudo segunda ordem são significativamente maiores que os en-



Figura 2. Cinética de sorção de pseudo primeira ordem de NH_4^+ dos efluentes sintético e reais em zeólitas com duas faixas de granulometria



Figura 3. Cinética de sorção de pseudo segunda ordem de NH_4^+ dos efluentes sintéticos e reais sobre zeólitas com duas faixas de granulometria

contrados para o modelo de pseudo primeira ordem (Tabela 2), apresentando para todos os dados experimentais uma boa correlação ($r^2 > 0.95$). Os valores de quantidade de NH₄⁺ adsorvida no equilíbrio (q) também demonstram que o modelo de pseudo segunda ordem descreve bem o comportamento cinético de sorção do sistema avaliado, uma vez que os valores teóricos destes se aproximam dos resultados experimentais.

Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são essenciais para se descrever as interações entre o adsorvente e o cátion a ser removido da solução (NH_4^+) sendo, portanto, muito úteis na otimização da utilização das mesmas, permitindo interpretar e predizer os dados de adsorção por meio de equações empíricas relativamente simples.¹¹

A equação de isoterma de equilíbrio de Langmuir parte do pressuposto que existe um número finito de sítios de ligação os quais se encontram homogeneamente distribuídos sobre a superfície do adsorvente, possuindo igual afinidade de se ligar a uma camada de moléculas as quais, por sua vez, não interagem entre si.²³

Recentemente, alguns trabalhos têm demonstrado que o modelo de Freundlich descreve melhor a adsorção de N-NH₄⁺ utilizando tanto zeólitas,^{11,24} como carvão ativado,²⁵ sobretudo para efluentes mais concentrados, como é o caso dos efluentes suinícolas. A expressão do modelo de Freundlich baseia-se em uma relação exponencial e é geralmente aplicada para superfícies com distribuição energética heterogênea.

As Figuras 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção e o ajuste das mesmas com os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para as zeólitas de granulometria 0,6-1,3 mm e 3,0-8,0



Figura 4. Isotermas de adsorção de N-amoniacal em zeólitas de 0,6-1,3 mm



Figura 5. Isotermas de adsorção de N-amoniacal em zeólitas de 3,0-8,0 mm

mm, respectivamente.

O comportamento das isotermas com relação à concentração de amônia na fase líquida apresenta uma correlação positiva entre a capacidade de adsorção e a concentração de amônia. Esta correlação positiva também foi encontrada em trabalhos anteriores utilizando carvão ativado,²⁵ cinzas²⁶ e outras zeólitas naturais.²⁷

Ambos os gráficos demonstram que tanto o modelo de Langmuir como Freundlich descrevem bem o comportamento de equilíbrio de adsorção do N-NH₄⁺ dos efluentes pela zeólita. Devido a sua maior simplicidade, muitos trabalhos utilizam diretamente o modelo de Langmuir para descrever a remoção de N-NH₄⁺ de efluentes

Tabela 2. Modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem

	Experimental Pseudo primeira ordem		Pseudo segunda ordem					
	q (mg g ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2	q (mg g ⁻¹)	h	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
Efluente Sinte	ético							
0,6-1,3 mm	1,040	0,500	0,144	0,922	1,057	0,837	0,749	0,999
2,0-5,0 mm	0,672	1,258	0,160	0,887	0,877	0,075	0,097	0,994
Efluente Suin	ícola							
0,6-1,3 mm	0,742	0,426	0,128	0,884	0,761	0,316	0,546	0,999
2,0-5,0 mm	0,286	0,412	0,120	0,903	0,351	0,023	0,187	0,957

Tabela 3.Parâmetros	de	ajustes	de	isotermas
---------------------	----	---------	----	-----------

Granulometria do Adsorvente (mm)	Tipo Efluente	Parâmetros de Modelos de Equilíbrio			
		Langmuir			
		K	а	\mathbb{R}^2	
0,6-1,3	Sintético	0,171	1,54 x 10 ⁻²	0,943	
	Real	4,48 x 10 ⁻²	6,54 x 10 ⁻³	0,833	
3,0-8,0	Sintético	4,08 x 10 ⁻²	8,35 x 10 ⁻³	0,884	
	Real	3,24 x 10 ⁻²	2,79 x 10 ⁻²	0,861	
		Freundlich			
		K _F	n	\mathbb{R}^2	
0,6-1,3	Sintético	0,336	1,515	0,948	
	Real	0,105	1,378	0,978	
3,0-8,0	Sintético	0,111	1,555	0,984	
	Real	0,192	3,130	0,648	

mediada por zeólitas.^{13,28} Os parâmetros de ajuste das isotermas mostrados na Tabela 3, no entanto, mostram que, com exceção das zeólitas 3,0-8,0 mm aplicadas ao efluente real, o modelo de Freundlich apresenta coeficientes de correlação mais elevados comparado ao modelo de Langmuir, o que vai de encontro com estudos realizados com efluentes sintéticos salinos contendo altas concentrações de outros íons.⁹

Recuperação da zeólita

A regeneração e reutilização do adsorvente é um fator importante, pois possibilita a redução dos custos do tratamento e minimiza a geração de resíduos. Como pode ser observado na Figura 6, o adsorvente recuperado apresenta uma capacidade de aproximadamente 90% comparada àquele nunca utilizado. Dados da literatura demonstram que, em sistemas contínuos com colunas utilizadas para o tratamento de esgoto municipal, ocorrem perdas de até 31,52% da capacidade de adsorção, após a regeneração da clinoptilolita com solução de NaCl.¹¹ A regeneração em batelada mostrou melhores resultados, no entanto, tal processo requer a completa remoção do adsorvente da planta de tratamento e o tempo consumido é consideravelmente maior.



Figura 6. Efeito da regeneração na performance de adsorção de N- NH_4 pelas zeólitas (T=25 °C; pH 6,0)

CONCLUSÕES

A remoção da amônia presente em efluentes suinícolas através da adsorção por zeólita natural é influenciada pelo tamanho de partículas do adsorvente, sendo que a interferência ocasionada pela presença de outros cátions no efluente é intensificada nos adsorventes com tamanho de partículas maior. A adsorção apresenta um comportamento que segue o modelo cinético de pseudo segunda ordem, enquanto que as isoterma de Langmuir e Freundlich descrevem bem o comportamento de equilíbrio da adsorção. A zeólita utilizada no tratamento é passível de ser reutilizada após a sua recuperação com solução de NaCl, perdendo cerca de 10% da sua capacidade inicial de remoção.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S corresponde à representação esquemática da estação de tratamento de dejetos de suínos, onde foram coletados os efluentes utilizados nos experimentos descritos, e está disponível em http://quimicanova.sbq.org.br na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito.

REFERÊNCIAS

- Naylor, R.; Steinfeld, H.; Falcon, W.; Galloway, J.; Smil, V.; Bradford, E.; Alder, J.; Mooney, H.; Science Magazine 2005, 310, 1621.
- Sharpley, A. N.; Agriculture and phosphorus management, CRC: Boca Raton, 2000.
- 3. Alaburda, J.; Nishihara, L.; Rev. Saúde Públ. 1998, 32, 160.
- Burton, C. H.; Manure Management treatment strategies for sustainable agriculture, 2nd ed., Lister & During: Bedford, 2003.
- 5. Kunz, A.; Resumos do II Simpósio Nacional Sobre o Uso da Água na Agricultura, Passo Fundo, Brasil, 2006.
- 6. Mason, I. G.; Trans. ASAE 1997, 40, 211.
- 7. Resolução CONAMA nº 397; Diário Oficial da União, 03 de abril de 2008.
- Pergher, S. B. C.; Caovilla, M.; Detoni, C.; Machado, N. R. C. F.; *Quim. Nova* 2005, 28, 397.
- Miladinovic, N.; Weatherley, L. R.; López-Ruiz, J. L.; *Water, Air, Soil Pollut.* 2004, 4, 169.
- Hussain, S.; Aziz, H. A.; Isa, M. H.; Adlan, M. N.; Asaari, F. A. H.; Bioresour. Technol. 2006, 98, 874.
- 11. Sarioglu, M.; Sep. Purif. Technol. 2005, 41, 1.
- 12. Farkas, A.; Rozic, M.; Barbaric-Mikocevic, Z.; J. Hazard. Mater. 2005, B117, 25.
- 13. Bolan, N. S.; Wong, L.; Adriano, D. C.; Bioresour. Technol. 2004, 94, 251.
- Milan, Z.; Sánchez, E.; Weiland, P.; Las Pozas, C.; Borja, R.; Mayari, R.; Rovirosa, N.; *Chem. Eng. J.* **1997**, *66*, 65.
- www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_publicacoes/publicacao_s2t96x8z.pdf, acessada em Maio 2007.
- Kithome, M.; Paul, L. W.; Lavkulich, L. M.; Bomke, A. A.; Soil Sci. Soc. Am. J. 1998, 62, 622.
- Association of Official Analytical Chemists International; Official Methods of Analysis of AOAC International, 17th ed., AOAC: Washington, 2000.
- 18. American Public Health Association; Standard Methods for the
- Examination of Water and Wastewater, 18th ed., APHA: Washington, 1992.
 Turabik, M.; Kumbur, H.; Fresenius Environ. Bull. 2005, 14, 1105.
- 19. Turabik, M.; Kullbur, H.; Fresentus Environ. Bull. 2005, 14,
- O'ren, A. H.; Kaya, A.; J. Hazard. Mater. 2006, 131, 59.
 Wen, D.; Ho, Y. S.; Tang, X.; J. Hazard. Mater. 2006, B133, 252.
- Metcalf & Eddy; Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, 4th ed., McGraw-Hill: New York, 2004.
- 23. Özer, A.; Özer, D.; J. Hazard. Mater. 2003, B100, 219.
- 24. Ho, Y. S.; McKay, G.; Process Biochem. 1999, 34, 451.
- Rodrigues, C. C.; Moraes Jr., D.; Nóbrega, S. W.; Barboza, M. G.; Bioresour. Technol. 2006, 98, 886.
- 26. Turner, J. R.; Choné, S.; Dudukovic, M. P.; Chem. Eng. Sci. 1994, 49, 4315.
- 27. Bernal, M. P.; Lopez-Real, J. M.; Bioresour. Technol. 1993, 43, 27.
- 28. Ji, Z. Y.; Yuan, J. S.; Li, X. G.; J. Hazard. Mater. 2007, 141, 483.