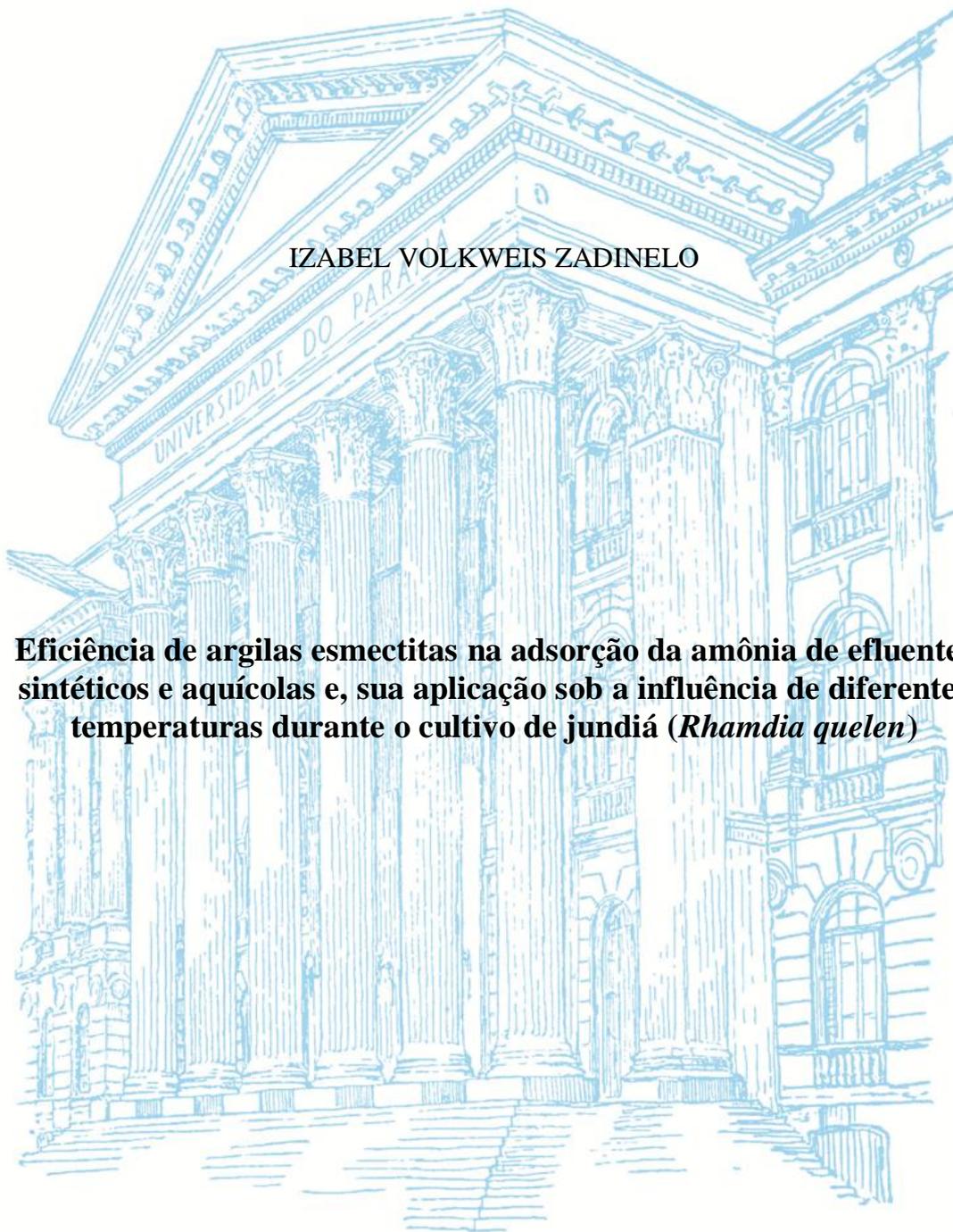


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

IZABEL VOLKWEIS ZADINELO

Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de jundiá (*Rhamdia quelen*)



Palotina
2014

IZABEL VOLKWEIS ZADINELO

Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de jundiá (*Rhamdia quelen*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável do Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável.

Área de concentração: Impactos ambientais da atividade de Aquicultura

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lilian Dena dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Palotina
2014

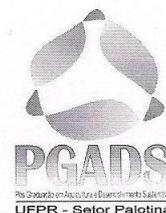
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- Z17 Zadinelo, Izabel Volkweis
Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de Jundiá (*Rhamdia quelen*) / Izabel Volkweis Zadinelo; Orientadora, Lilian Dena dos Santos; Coorientador, Helton José Alves - Palotina, PR, 2014.
65 p.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, PR – Programa de Pós-Graduação Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável, 2014.
- Inclui referências
1. Adsorvente . 2. Aquicultura. 3. Nitrogênio Amoniacal. I. Lilian Dena dos Santos. II. Helton José Alves. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável . IV. Título.
- CDU 639.3

Ficha catalográfica elaborada por Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Setor Palotina
Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento
Sustentável



TERMO DE APROVAÇÃO

IZABEL VOLKWEIS ZADINELO

“EFICIÊNCIA DE ARGILAS ESMECTITAS NA ADSORÇÃO DA AMÔNIA DE EFLUENTES SINTÉTICOS E AQUÍCOLAS E, SUA APLICAÇÃO SOB A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE O CULTIVO DE JUNDIÁ *Rhamdia quelen*”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável - Setor Palotina da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte Banca Examinadora:

Professora Dra. Lilian Dena dos Santos
Presidente/Orientadora: Universidade Federal do Paraná

Professora Dra. Leda Maria Saragiotto Colpini
Membro: Universidade Federal do Paraná

Professora Dra. Lilian Carolina Rosa da Silva
Membro: Universidade Federal do Paraná

Professor Dr. Helton José Alves
Coorientador: Universidade Federal do Paraná

Palotina, 18 de julho de 2014

BIOGRAFIA

Izabel Volkweis Zadinelo, filha de Abel Araújo Zadinelo e de Marcia Volkweis Zadinelo, nasceu em Palotina, Estado do Paraná, no dia 17 de abril de 1991.

Em março de 2009, ingressou na graduação em Tecnologia em Biotecnologia, pela Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Palotina, Paraná. Realizou estágio e pesquisas na área de gestão ambiental na agroindústria em 2012, e defendeu em outubro de 2012 o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado: Potencial da produção de biogás a partir de efluente pré-tratado de abatedouro de aves da região oeste do Paraná. Em novembro de 2012, concluiu a graduação.

Em agosto de 2012, iniciou no curso de Pós-graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável, nível Mestrado, área de concentração: Impactos Ambientais da atividade de Aquicultura, da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Palotina, Paraná.

Em 18 de julho de 2014, submeteu-se à banca para defesa da Dissertação.

Aos meus pais,
Abel Araújo Zadinelo e Marcia Volkweis Zadinelo
que foram meu alicerce e meu incentivo,
que não permitiram que eu desistisse em momento algum,
e com imenso amor, carinho e como exemplos de vida,
que me tornaram o que hoje sou,
são a minha maior força e tudo na minha vida,
os maiores presentes que recebi na vida.

Ao meu marido
Sidinei Spier,
pelo grande incentivo e confiança em mim depositada em todos os momentos,
por não me deixar desistir e fraquejar,
pelo amor demonstrado a cada dia,
por estar presente na minha vida.

Todo meu amor e essa conquista

Dedico a vocês

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceber a dádiva da vida, pela saúde, família, pelas oportunidades de vida e por ter me guiado e dado força em todos os momentos.

Ao meu Marido, Sidinei Spier, pelo amor, carinho, companheirismo, compreensão e apoio incondicional.

Aos meus pais, Marcia Volkweis Zadinelo e Abel Araújo Zadinelo, por todo apoio e amor durante minha vida.

A Prof.^a Dr.^a Lilian Dena dos Santos e ao Prof. Dr. Helton José Alves, pela orientação, dedicação, oportunidade, atenção e amizade.

Ao Prof. Dr. Fábio Meurer, por toda ajuda, atenção e pelas análises estatísticas.

A UFPR, Setor Palotina, pela infraestrutura e recursos oferecidos para a realização deste trabalho.

Aos Professores e secretárias do Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável da UFPR, Setor Palotina.

Ao meu amigo e colega de Mestrado, Augusto Moesch e a sua esposa Débora, pela amizade tanto nas horas de estudo como nas horas de distração.

A todos os colegas, Tais, Fernanda, Jéssica, Claudia, Fabrício, Luana e as Técnicas, Juliana e Neivair, do Laboratório de Nutrição, Bromatologia e Qualidade de água para Organismos Aquáticos.

A CAPES pela bolsa de estudos.

Aos membros da banca, por aceitarem prontamente o convite para avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu muito Obrigado!!!

EPÍGRAFE

“Sucesso, reconhecimento, fama e glória...
Muitos de nós lutamos por motivos assim,
Mas não se constrói um bom nome da noite para o dia.
É preciso trabalhar muito, ainda que haja tropeços e quedas, é preciso superar os obstáculos.
É preciso ter motivação, perseverar e insistir... A vida é uma sucessão de batalhas.
Emprego, família, amigos: Todos nós temos um status atual e temos também expectativas em relação ao futuro,
No entanto, as reviravoltas do destino nos surpreendem.
Nem sempre dá para se fazer só o que gostamos.
Mas aquele que gosta do que faz, e sente orgulho em fazer o melhor, a cada dia vai mais longe.
Há momentos de calma... E há momentos agitados, decisivos, em que a boa intenção não basta.
É quando a vida nos cobra coragem, arrojo, criatividade e um inabalável espírito de luta.
A verdade, é que os problemas e os reveses, ocorrem com maior frequência do que gostaríamos.
Os tempos mudam. Surgem desafios e novos objetivos.
Os guerreiros olham nos olhos do futuro, sem medo e sem arrogância,
Mas com confiança de quem está pronto para o combate.
Viver é também estar preparado para as situações difíceis.
O modo como encaramos as dificuldades é que faz a diferença.
Às vezes nos perguntamos: Como enfrentar as mudanças radicais que se apresentam diante de nós?
Como atuar num novo cenário, onde coisas que fazíamos tão bem precisam ser reaprendidas?
Como lutar sem deixar para trás valores fundamentais? E mais,
Como saber a medida exata a ser tomada no momento certo?
O incrível é que justamente diante de situações adversas, muitos redescobrem o que têm de melhor.
A ética, a amizade, a capacidade de criar novas estratégias fundamentadas na experiência,
O talento para promover alianças positivas, o espírito de liderança,
a consciência da força que reside no verdadeiro trabalho em equipe.
Tudo isso aflora quando as circunstâncias exigem, quando se sabe que existe um objetivo maior a ser alcançado.
Claro que não é fácil abandonar hábitos, costumes...
Não é fácil adaptar-se aos novos meios, ou usar recursos aos quais não estávamos familiarizados.
Mas todo guerreiro sabe que pessimismo e insegurança, nessa hora só atrapalham.
Ainda que a ameaça venha de vários lados, com agilidade, força e determinação, podemos alcançar o resultado.
A combinação de energia e inteligência,
assim como o equilíbrio entre a razão e a emoção é fundamental para o sucesso.
É uma sensação extremamente agradável chegar ao fim de uma etapa com consciência de dever cumprido,
E obter a consagração, o respeito de todos, o reconhecimento dos colegas,
a admiração das pessoas que amamos... Ouvir o próprio nome com orgulho.
Aquele orgulho de quem viu nos obstáculos a oportunidade de crescer.
Orgulho de quem soube enfrentar as turbulências da vida e vencer...
Orgulho de ser um vencedor que não abriu mão dos seus valores fundamentais.”

Texto do filme "O Gladiador"

Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e, sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de jundiá (*Rhamdia quelen*)

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

II - Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas

RESUMO

A amônia é o principal produto de excreção dos peixes, e na forma não ionizada é tóxica para os organismos aquáticos. A adsorção em superfícies sólidas é um processo eficiente para remover amônia do meio aquoso, e algumas matérias-primas naturais abundantes, de baixo custo, possuem grande potencial. Na presente dissertação foram desenvolvidos dois experimentos sobre a adsorção de amônia por argilas do grupo das esmectitas, em efluentes sintéticos e aquícolas, assim como durante o cultivo de *Rhamdia quelen*, sob a influência de diferentes temperaturas. O primeiro experimento teve como objetivo avaliar a eficiência de três argilas esmectitas *in natura* (argila 1 – branca, argila 2 - bege e argila 3 - avermelhada), com composições químicas variadas, como adsorventes na remoção de amônia em efluentes aquícolas. Para a caracterização das esmectitas foram realizadas análises por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), Infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fisissorção de nitrogênio (BET). Foram realizados ensaios de efeito da dosagem do adsorvente na remoção de íon amônio, curva padrão de adsorção com efluentes sintéticos (contaminados por NH_4^+) e análise de remoção de NH_4^+ de efluentes aquícolas por adsorção. Na determinação da melhor dosagem em eficiência de remoção do íon amônio de cada adsorvente, foi verificado que na argila 1 foi a dosagem de 7,50% (97,84% de remoção), na argila 2 a dosagem de 4,00% (94,02% de remoção), e na argila 3 a dosagem de 0,50% (87,55% de remoção). Com as dosagens determinadas foram confeccionadas as curvas padrões de adsorção de amônia de solução sintética. Foi verificado que para todas as argilas a eficiência de remoção foi reduzida com concentrações iniciais acima de 20 mg L^{-1} de amônia. O tempo de agitação dos efluentes aquícolas com as esmectitas, no intervalo de 1 minuto à 3 horas, não provocou nenhum aumento na adsorção. Quando comparadas as argilas testadas no presente estudo, a argila 1 apresenta maior potencial para a aplicação na adsorção de amônia,

podendo remover 97,84% do NH_4^+ de um efluente a 20 mg L^{-1} , não alterando significativamente o pH do efluente. Em efluente aquícola com concentração inicial de $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ de íons amônio, a argila 1, com a dosagem de 0,50% (m/m) se destacou removendo 93,00% dos íon amônio, já no efluente com concentração inicial de $3,84 \text{ mg L}^{-1}$ de íons amônio, a argila 1 com a dosagem de 0,50% (m/m), adsorveu 30% dos íon amônio, onde remoção foi afetada pela presença de outros cátions presentes na solução. A argila 1 foi selecionada para o teste de adsorção de amônia da água durante o cultivo de *Rhamdia quelen*, sob duas temperaturas diferentes (segundo experimento). Foram utilizados 80 indivíduos de jundiá distribuídos em quatro blocos experimentais, com quatro repetições cada, onde os tratamentos foram: sem o uso de argila na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (A); com o uso de argila na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (B); sem o uso de argila na temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (C) e com o uso de argila na temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (D). Diariamente foram avaliados os parâmetros de qualidade da água: temperatura, oxigênio dissolvido, amônia e nitrito. Semanalmente foi mensurada a alcalinidade total, dureza e pH. Ao final do experimento os peixes foram individualmente avaliados quanto ao comprimento total e padrão, peso total e peso de fígado, para posterior cálculo do índice hepatossomático. Não foram verificadas diferenças estatísticas ($p>0,05$) entre as médias do período experimental dos tratamentos quanto ao oxigênio dissolvido, dureza total, alcalinidade total e pH. Foi verificado o aumento da dureza nos tratamento B e D, devido à adição da argila como adsorvente. Já a alcalinidade no final do período experimental foi maior nos tratamentos com presença de argila. Foi observado o aumento dos teores de nitrito na água durante o avanço do cultivo experimental. Entre o 16º e o 24º dia de cultivo experimental, foram detectados valores muito superiores de amônia nos tratamentos com temperatura mais baixa ($23 \text{ }^\circ\text{C}$). Não foram observados efeitos dos tratamentos sobre o peso final, comprimento total e padrão, índice hepatossomático ($p>0,05$), entretanto a sobrevivência foi afetada pela temperatura e adição de argila na água de cultivo de jundiá. A presença de argila não diminuiu constantemente as concentrações de amônia, mesmo que por um período tenha ocorrido à formação de compostos organo-minerais, diminuindo a disponibilidade de amônia para o processo de nitrificação em condições ótimas de temperatura para as bactérias. As dosagens de argila adicionadas não foram suficientes para adsorver toda a amônia presente no cultivo. Recomenda-se realizar novos estudos com a utilização de maiores dosagens de argila nas águas de cultivo, e desenvolver novas tecnologias de aplicação da mesma.

Palavras-chave: adsorvente, bentonita, nitrogênio amoniacal.

Efficiency of smectite clays in the adsorption of synthetic ammonia and aquaculture wastewater and its application under the influence of different temperatures during the farming of silver catfish (*Rhamdia quelen*)

I - Influence of chemical composition of smectites on the removal of ammonium ions in aquaculture effluents

II - Application of smectite clay as adsorbent of ammonia in the *Rhamdia quelen* farming water under the influence of different temperatures

ABSTRACT

Ammonia is the principal excretion product of fish, and non-ionized form is toxic to aquatic organisms. The adsorption on solid surfaces is an efficient process to remove ammonia from the aqueous medium, and some abundant natural raw materials, inexpensive, have great potential. In the present work, two experiments on adsorption of ammonia by smectite clays group, in synthetic and aquaculture wastewater, as well as for the farming of *Rhamdia quelen* under the influence of different temperatures have been developed. The first experiment aimed to evaluate the efficiency of three natural smectites clays (clay 1 - white, clay 2 – beige and clay 3 - reddish), with different chemical compositions, as adsorbents for the removal of ammonia in aquaculture effluents. For the characterization of smectites, analyzes by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Infrared (IR), scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen physisorption (BET) were performed. Testing the effect of adsorbent dosage on the removal of ammonium ion, standard adsorption from synthetic wastewater (contaminated by NH_4^+) and analysis of NH_4^+ removal from aquaculture effluents by adsorption curve were performed. In determination of the best dose efficiency of removal of ammonium ion for each adsorbent was determined that the clay 1 was the dosage of 7.50% (97.84% removal) clay 2 was the dosage of 4.00% (94.02% removal) and clay 3 was the dosage of 0.50% (87.55% removal). With determined dosages were made the standard curves for adsorption of synthetic ammonia solution. It was found that for all clays removal efficiency was reduced with initial concentrations above 20 mg L^{-1} of ammonia. The stirring time of aquaculture effluent with smectites in the range of 1 minute to 3 hours no caused increase in adsorption. When comparing the clays tested in this study, the clay 1 has great

potential for the application in the adsorption of ammonia, which can remove 97.84% of NH_4^+ in an effluent 20 mg L^{-1} did not significantly altering the pH of the wastewater. In aquaculture wastewater with an initial concentration of 0.84 mg L^{-1} ammonium ions, clay 1 with the dosage of 0.50% (w/w), stood by removing 93.00% of the ammonium ion, in the meantime aquaculture effluent with initial concentration of 3.84 mg L^{-1} of ammonium ions, the clay 1 with the dosage of 0.50% (w/w) was removed 30% of the ammonium ion, which removal was affected by the presence other cations present in the solution. Clay 1 was selected for testing of adsorption of ammonia water during farming of *Rhamdia quelen* (silver catfish), under two different temperatures (second experiment). Eighty individuals silver catfishes distributed in four experimental blocks, with four replications, which treatments were: without the use of clay at a temperature of $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (A); using clay at a temperature of $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (B); without the use of clay at a temperature of $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (C) with the use of clay at a temperature of $23 \text{ }^\circ\text{C}$ (D). Daily parameters of water quality: temperature, dissolved oxygen, ammonia and nitrite were evaluated. Weekly total alkalinity, hardness and pH was measured. At the end of the experiment the fish were individually evaluated for total and standard length of total weight and the weight of liver for later calculation of hepatosomatic index. No statistical differences ($p>0.05$) between the means of the experimental period of treatments for dissolved oxygen, total hardness, total alkalinity and pH were checked. The hardness increase in treatment B and D due to the addition of the clay as an adsorbent. Since the alkalinity at the end of the experimental period was higher in treatment with the clay presence. The increased level of nitrite in water during the advancement of the experimental fish farming was observed. Between the 16th and the 24th day of the experimental plot, much higher levels of ammonia in the treatments with lower temperature ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) were detected. Effects of the treatments on final weight, total and standard length, hepatosomatic index ($p>0.05$) not were observed, but survival was affected by temperature and addition of clay on cultivation of catfish water. The presence of clay does not constantly decreased ammonia concentrations, even for a period have occurred to the formation of organo-mineral compounds, reducing the availability of ammonia for nitrification in optimum temperature for bacteria. Dosages of added clay were not sufficient to adsorb all the ammonia present in *Rhamdia quelen* farming. It is recommended to carry out new studies using higher dosages of clay in the fish farming, and develop new technologies for implementation.

Keywords: adsorbent, ammonium nitrogen, bentonite.

LISTA DE TABELAS

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

TABELA 1. Resultados de análises de fluorescência de raios X das argilas <i>in natura</i>	22
TABELA 2. Determinação da área superficial específica das argilas <i>in natura</i>	26
TABELA 3. Dosagem dos adsorventes (% m/m) adicionados a solução de efluente sintético com 20 mg L ⁻¹ de NH ₄ ⁺ e seus respectivos percentuais de remoção±desvio padrão.....	27
TABELA 4. Informações referentes às amostras de efluentes aquícolas.....	31

II – Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas

TABELA 1. Composição química da ração (matéria natural).....	49
TABELA 2: Composição química da argila.....	50
TABELA 3. Médias ± desvio padrão dos parâmetros de qualidade de água no cultivo de <i>Rhamdia quelen</i> submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C).....	51
TABELA 4. Desempenho de juvenis de <i>Rhamdia quelen</i> submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C).....	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.....5

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

FIGURA 1. Difratoogramas das argilas *in natura*.....23

FIGURA 2. Espectros de infravermelho das argilas *in natura*.....24

FIGURA 3. Micrografias das argilas *in natura* com aumento de 3000x.....25

FIGURA 4. Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de íons amônio após 3 horas de contato sob agitação, a partir da concentração inicial 20 mg L^{-1} de NH_4^+ , à 27°C26

FIGURA 5. Variação do pH em função da dosagem do adsorvente (% m/m) após 3 horas de contato sob agitação, a partir da concentração inicial de NH_4^+ de 20 mg L^{-1} , à 27°C29

FIGURA 6. Efeito da concentração inicial de amônia sobre a capacidade de remoção dos adsorventes após 3 horas de contato sob agitação à 27°C30

FIGURA 7. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 1 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,84 \text{ mg L}^{-1}$).....37

FIGURA 8. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 2 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,91 \text{ mg L}^{-1}$).....35

FIGURA 9. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 3 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 1,58 \text{ mg L}^{-1}$).....36

FIGURA 10. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 4 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 3,84 \text{ mg L}^{-1}$).....37

FIGURA 11. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 5 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,43 \text{ mg L}^{-1}$).....38

II - Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas

FIGURA 1. Comportamento da alcalinidade total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23 °C e 30 °C).....52

FIGURA 2. Comportamento da dureza total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23 °C e 30 °C).....53

FIGURA 3. Comportamento do nitrito durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23 °C e 30 °C).....54

FIGURA 4. Comportamento da amônia total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23 °C e 30 °C).....56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 DINÂMICA DO NITROGÊNIO NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS.....	3
2.2 ARGILAS.....	3
2.3 ADSORÇÃO.....	6
2.4 O JUNDIÁ.....	8
3. OBJETIVOS.....	10
4. REFERÊNCIAS.....	11

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas.....	14
--	-----------

RESUMO.....	15
--------------------	-----------

ABSTRACT.....	16
----------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO.....	16
---------------------------	-----------

2. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
-----------------------------------	-----------

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	19
--	----

2.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE.....	20
--	----

2.3 CURVA PADRÃO DE ADSORÇÃO DE AMÔNIA DE SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	20
--	----

2.4 AMOSTRAS DE EFLUENTES.....	20
--------------------------------	----

2.5 REMOÇÃO DE NH_4^+ DE EFLUENTES AQUICOLAS POR ADSORÇÃO.....	21
---	----

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	22
3.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE.....	26
3.3 CURVA PADRÃO DE ADSORÇÃO DE AMÔNIA DE SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	29
3.4 AMOSTRAS DE EFLUENTES.....	31
3.5 REMOÇÃO DE NH ₄ ⁺ DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO.....	33
4. CONCLUSÃO.....	40
5. REFERÊNCIAS.....	40

II - Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de <i>Rhamdia quelen</i> sob a influência de diferentes temperaturas.....	44
--	-----------

RESUMO.....	45
ABSTRACT.....	46
1. INTRODUÇÃO.....	46
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4. CONCLUSÃO.....	60
5. REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO GERAL

A poluição ambiental, sobretudo em ambientes aquáticos, tem crescido juntamente com o aumento da industrialização e do crescimento demográfico, os quais têm levado a alterações físicas, químicas e biológicas nesses ambientes (CAMARGO; MARTINEZ, 2007; MONSERRAT et al. 2007; SILVA; MARTINEZ, 2007; BECKER et al. 2009). A descarga desses contaminantes pode ser direta, pela deposição de efluentes domésticos, agrícolas, industriais, ou indiretas, quando os contaminantes que atingem a atmosfera retornam a água por meio de processos hidrológicos e atmosféricos (VAN DER OOST et al. 2003; PORTZ et al. 2006). Dessa forma, além de uma variedade de compostos químicos, o ambiente aquático tem acumulado grande quantidade de matéria orgânica, que juntos são responsáveis pela redução na qualidade da água (VAN DER OOST et al. 2003; PEREIRA; MERCANTE, 2005).

A atividade de aquicultura é considerada como uma fonte significativa de poluição e degradação da qualidade da água (PEREIRA; MERCANTE, 2005). O acúmulo de matéria orgânica com conseqüente interferência sobre a qualidade da água também é bastante comum em sistemas artificiais; em especial, em cultivos intensivos de peixes (PEREIRA; MERCANTE, 2005; PORTZ et al. 2006). Em tanques de criação, alterações na temperatura e na decomposição aeróbia ou anaeróbia da matéria orgânica levam, diretamente, a modificações no pH, nas concentrações de oxigênio e gás carbônico, mas principalmente nas concentrações dos compostos nitrogenados, com destaque para a amônia. Essas alterações, embora comuns, geram impactos significativos, tornando-se os principais obstáculos para a manutenção da vida aquática nesses ambientes (PEREIRA; MERCANTE, 2005; PORTZ et al. 2006).

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica decorrente do seu potencial de adsorção, que associado à sua disponibilidade abundante, as tornam adsorventes de baixo custo. A argila montmorilonita, do grupo das esmectitas, comparada ao carvão ativado é bem mais acessível (RODRIGUES et al. 2004), tornando-a alvo de novas pesquisas.

O jundiá tem-se apresentado como uma boa espécie nativa para cultivo intensivo, por sua grande adaptação a ambientes fechados, rusticidade e facilidade de manejo (GOMES et al.

2000). Devido a suas necessidades energéticas, a sua alimentação é rica em proteínas, que após serem ingeridas e metabolizadas, ou mesmo a sobra da ração no tanque de cultivo, resultaram em compostos nitrogenados na água.

Segundo Baldisserotto e Radunz-Neto (2004) quanto melhor o controle da qualidade da água, melhor será o rendimento da criação, pois para todas as fases de vida do jundiá (ovo, larva, alevino e adulto) são necessários níveis ideais de determinados parâmetros. Caso estes parâmetros não estejam dentro da faixa considerada ótima, o jundiá poderá até sobreviver, mas seu crescimento e reprodução certamente serão prejudicados.

A presente dissertação propôs a tecnologia de adsorção de amônia por argilas do grupo das esmectitas, em efluentes sintéticos e aquícolas, assim como durante o cultivo de *Rhamdia quelen*, sob a influência de diferentes temperaturas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DINÂMICA DO NITROGÊNIO NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

O nitrogênio é considerado um dos elementos mais importantes no metabolismo de ecossistemas aquáticos, em razão de sua participação na formação de proteínas, podendo atuar como fator limitante da produção primária desses ecossistemas e, em determinadas condições, tornar-se tóxico para os organismos aquáticos. Dentre os compostos nitrogenados dissolvidos na água, encontra-se uma forma ionizada, NH_4^+ denominada íon amônio, ou simplesmente amônio, e outra não ionizada, NH_3 , amplamente conhecida como amônia. As duas formas juntas constituem a amônia total, ou nitrogênio amoniacal total. Quanto mais elevado for o pH, maior será a porcentagem da amônia total presente na forma não ionizada (forma tóxica) (PEREIRA; MERCANTE, 2005).

Os compostos nitrogenados incorporados à água, na piscicultura intensiva, provêm, principalmente, da alimentação. A amônia é um composto resultante do catabolismo de proteínas, sendo encontrada em baixos níveis no início das criações, quando a biomassa é ainda pequena. Com o aumento da biomassa, o nível de amônia aumenta proporcionalmente ao aumento da quantidade de alimento fornecido. O controle da quantidade e da qualidade do alimento, bem como o controle adequado do fluxo da água, são de fundamental importância para a manutenção da qualidade da água de um sistema artificial de criação (PEREIRA; MERCANTE, 2005).

2.2 ARGILAS

Santos (1989) descreve argila como um material natural, formado por grãos terrosos, de granulação fina, inferior a 2 μm , constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter quartzo, mica, feldspato, turmalina, além de matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característicos das argilas, quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros. Argilas são mineralogicamente formadas por grupos de argilominerais do tipo caulinita, illita e esmectita. A diferença desses minerais são basicamente os tipos de

estruturas e as substituições que podem ocorrer, dentro da estrutura do alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro, como consequência ocorre a neutralização das cargas residuais geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Desta forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, devido ser eletricamente neutra; os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. Para a illita há substituição maior do alumínio por silício, aumentando a interação da estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio. Na montmorilonita também ocorrem substituições isomórficas em porcentagens moderadas do alumínio para o silício nas posições tetraédricas, enquanto, as octaédricas podem ser preenchidas por alumínio, ferro, magnésio e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas.

Tecnologicamente as argilas esmectitas são geralmente denominadas por “bentonitas”. O nome “bentonita” é oriundo da descoberta de um depósito de argilas em camadas cretáceas, em 1898, com características tecnológicas particulares no Fort Benton, Wyoming, EUA. A bentonita de Wyoming é naturalmente sódica e de grande emprego industrial. O principal argilomineral das bentonitas, a montmorilonita tem este nome devido à sua descoberta em Montmorillon, no sul da França. Geologicamente, bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica, ácida de preferência (SANTOS, 1992).

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (Figura 1). As folhas apresentam continuidade nos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, que lhes confere a estrutura laminada. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições

isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA et al. 2008).

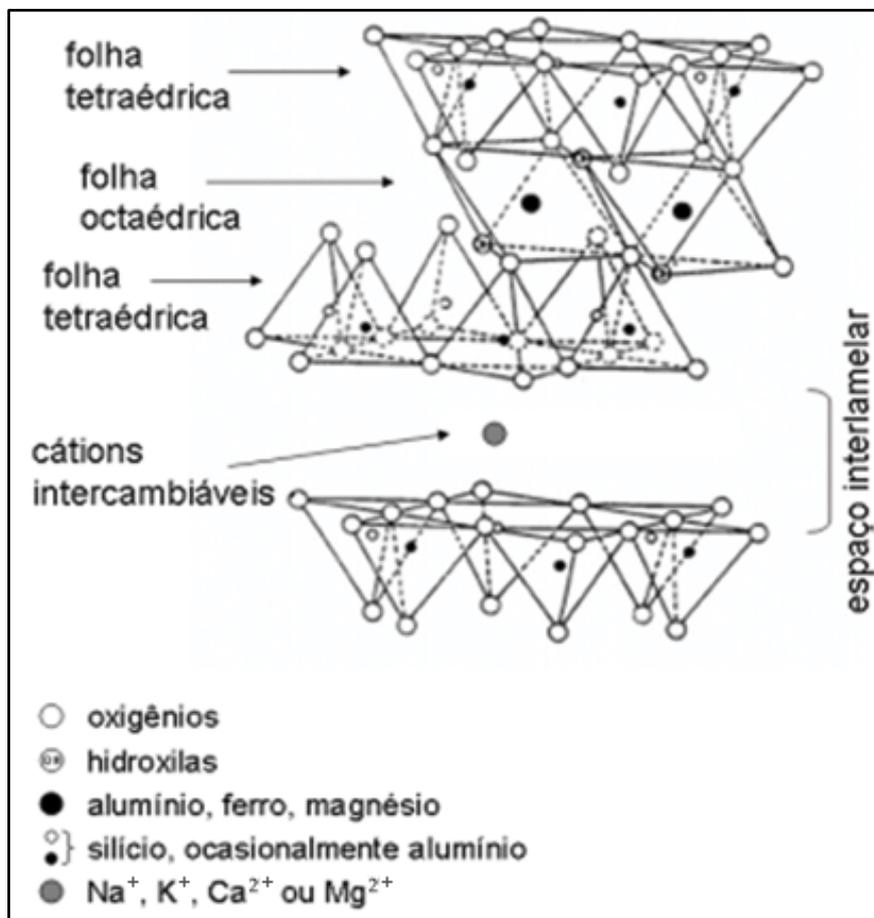


FIGURA 1. Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.
 Fonte: Teixeira-Neto; Teixeira-Neto, 2009.

As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, agentes decorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, adsorventes, etc (PAIVA et al. 2008). Silva e Ferreira (2008) em um artigo de revisão apresentaram 140 usos industriais das argilas esmectitas. Segundo Paiva et al. (2008) isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, adsorção, etc.

2.3 ADSORÇÃO

Um considerável número de compostos inorgânicos cristalinos de características lamelares, tais como argilominerais, fosfatos, fosfanatos, óxidos de metais de transição, entre outros, são conhecidos em virtude de suas diversas propriedades químicas, dentre elas destacam-se o comportamento de trocadores iônicos, adsorção e compostos de intercalação. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A adsorção em superfícies sólidas é uma tecnologia de separação e purificação, largamente utilizada em muitos processos industriais, que tem como objetivo concentrar substâncias no adsorvente. De acordo com a natureza do resíduo, orgânico ou inorgânico, o escoamento sem tratamento prévio em poços, lagoas, rios, mares ou oceanos tende gradualmente a ser proibido, pois além de potencialmente tóxico, pode reduzir níveis de oxigênio dissolvido impedindo o desenvolvimento da fauna e flora aquáticas (PEREIRA; SILVA, 2009).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas acima da superfície sólida (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) em que existe interação de atração entre a molécula adsorvida e a que está no meio fluido. O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CLARK, 2010).

O processo de adsorção pode ocorrer com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás. Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado a superfície por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) além de outras forças, tais quais forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. A adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional (NUNES, 2009).

O processo de adsorção é usado em especial no tratamento de água e torna-se viável quando são utilizados adsorventes de baixo custo. A adsorção é um processo bastante eficiente para remover amônia do meio aquoso, e alguns minerais naturais abundantes e de baixo custo como 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, chorume de aterros sanitários, efluentes de laticínios e dejetos suínos (HIGARASHI et al. 2008).

Jimenez et al. (2004) estudou a zeólita escolécita na retenção de cátions de metais de transição, que podem ser encontrados nos efluentes aquosos gerados por vários segmentos da indústria química. Nos testes realizados observou que a quantidade de soluto adsorvida, a uma temperatura constante, aumenta com a concentração da solução. No caso do cromo (III), houve remoção total do cátion em concentrações de até 50 mg L^{-1} , sendo que a retenção atingiu 96,5% quando o efluente continha 100 mg L^{-1} do metal. A retenção de cádmio (II), níquel (II) e manganês (II) também é praticamente total em baixas concentrações e atinge cerca de 75% com 50 mg L^{-1} do metal. A diferença de comportamento observada no processo de troca iônica com os diferentes metais pode ser avaliada em função do tamanho e da carga dos cátions e da estrutura da zeólita.

Higarashi et al. (2008) avaliou a possibilidade de utilizar a zeólita natural clinoptilolita-mordenita em duas faixas de granulometria ($0,6-1,3$ e $3,0-8,0 \text{ mm}$) para remover amônia em tratamento terciário de efluentes suínolas oriundos de uma unidade compacta de tratamento, e constatou que a 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 remoção de N-NH_4^+ foi menor para as amostras reais (quando comparado com os testes com efluentes sintéticos) porque o efluente suínola possui quantidades consideráveis de íons K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} que são responsáveis pela redução na eficiência de troca de cátions NH_4^+ pela zeólita.

Jung et al. (2004) estudou a remoção de nitrogênio amoniacal adicionando diariamente $240 \text{ mg zeólita L}^{-1}$ (área superficial específica da zeólita: $49,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em cada um dos três reatores de sistema de batelada (volume de $2,5 \text{ L}$), mantidos a temperatura de 25°C , sendo um controle, um com zeólita, e um com zeólita modificada. As águas residuais utilizadas continham 1.146 mg L^{-1} de NH_4Cl , 1.500 mg L^{-1} de glicose, 2.400 mg L^{-1} de NaHCO_3 , 66 mg L^{-1} de KH_2PO_4 , e outros elementos traço (Fe, Mn, Ca, Mg). As capacidades máximas de adsorção observadas do nitrogênio amoniacal foram de 55-65% respectivamente, para a zeólita natural e zeólita modificada. As eficiências de remoção de Demanda Química de Oxigênio do controle, zeólita, e modificado zeólita modificada, foram 97,67%, 97,77%, e

96,77%, respectivamente, indicando que a modificação da zeólita também foi eficiente na remoção de matéria orgânica nos reatores utilizados.

Inglezakis et al. (2012) em seu estudo com clinoptilolita natural (zeólita) e vermiculita (argila), para a remoção simultânea de Fe e Mn de amostras de água, observaram que a vermiculita apresentou níveis de remoção mais elevados do que clinoptilolita tanto para Fe e Mn. Para ambos os materiais de remoção de Fe é maior do que Mn. Após 24 h de tratamento com 2 % (m/m), os níveis de remoção de Fe e Mn podem chegar a 100% e 75% para vermiculita e 82% e 30% para clinoptilolita, respectivamente.

Veigh e Weatherley (1999) observaram remoção de amônia em cerca de 90% do efluente na operação de leito com enchimento contínuo usando clinoptilolita. Rozic et al. (2000) obteve cerca de 50% de remoção de nitrogênio amoniacal em solução de baixa concentração, usando zeólita e argilas naturais. Eles também observaram a diminuição da eficiência de remoção, com o aumento da concentração inicial.

2.3 O JUNDIÁ

A espécie *Rhamdia quelen* (Quoy & Gaimard, 1824) pertence à ordem Siluriformes (família Heptapteridae) sendo uma espécie nativa de ampla distribuição geográfica neotropical, desde o sudeste do México até a região sul da Argentina (BOCKMANN; GUAZZELLI, 2003).

O jundiá (*Rhamdia quelen*) é uma espécie nativa de grande representatividade e interesse econômico, aparentemente bem adaptada a diferentes ambientes, resistente ao inverno e que apresenta rápido crescimento (BARCELLOS et al.; 2003; 2004), sendo amplamente utilizada em viveiros de piscicultura principalmente na região sul do país. Sua carne é apreciada pelo consumidor devido à qualidade e ausência de espinhos intramusculares (GOMES et al. 2000; TOWNSED; BALDISSEROTTO, 2001).

Em ambiente natural essa espécie é geralmente encontrada em águas calmas, turvas, profundas, com fundo rochoso, de areia ou lama. Habita, geralmente, locais próximo a margem ou vegetação, onde se escondem entre troncos e pedras (GOMES et al. 2000; SILVA al. 2003; BALDISSEROTTO; RADUNZ NETO, 2004; SCHULZ; LEUCHTENBERGER, 2006). É uma espécie de hábito noturno, com acentuada aversão a luz (GOMES et al. 2000);

Segundo Marchioro (1997), o jundiá caracteriza-se por ser um peixe de couro, apresentando o corpo alto e delgado na metade anterior e, mais comprimido posteriormente em direção a cauda. Cabeça moderadamente estreita com achatamento dorso-ventral, boca terminal de tamanho e amplitude moderados. Possui barbilhões com forma cilíndrica, afilados, as nadadeiras são cobertas por pele fina, as nadadeiras peitorais possuem um espinho forte e serrilhado. A coloração é negra no dorso e nas nadadeiras e o ventre branco, às vezes amarelo. Apresenta porte médio, atinge cerca de 50 cm de comprimento e pode chegar a 3 kg (BARCELLOS et al. 2004 a,b). Atinge sua maturidade sexual no primeiro ano de vida (BORGES et al. 2005), apresentando desova parcelada com dois picos reprodutivos por ano, no verão e na primavera e não apresenta cuidado parental (BORGES et al. 2005).

A qualidade da água utilizada na piscicultura é muito importante para o crescimento e desenvolvimento do jundiá, pois para todas as fases de vida do jundiá (ovo, larva, alevino e adulto) são necessários níveis ideais de determinados parâmetros de água (BALDISSEROTTO; RADUNZ-NETO, 2004).

Os jundiás mantidos em sistemas de cultivo normalmente recebem alimentos com altos níveis de proteínas (alevino – 36,0 % de PB, juvenil – 32,0 % de PB e engorda – 28,0 % de PB) (LAZZARI et al. 2006). Partes dessas proteínas são assimiladas pelo jundiá e convertidas em proteína, levando ao seu crescimento. O restante será eliminado e o nitrogênio contido nestes resíduos pode ser excretado como nitrogênio orgânico (fezes) ou como amônia (NH₃), que é a principal forma de excreção de nitrogênio dos peixes. O nitrogênio também pode aumentar nos viveiros através da adição de fertilizantes, adubações orgânicas e pela decomposição do alimento desperdiçado (GRAEFF et al. 2008).

3. OBJETIVOS

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

Avaliar a eficiência de três esmectitas com composições químicas distintas como adsorventes para a remoção de amônia em efluentes aquosos sintéticos, utilizando diferentes concentrações iniciais de amônia e distintas porcentagens de adsorvente, para subsidiar o estudo sobre a remoção de amônia em efluentes aquícolas naturais.

II - Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas

Avaliar a eficiência do uso de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas.

4. REFERÊNCIAS

- BALDISSEROTTO, B.; RADÜNZ NETO, J. **Criação de jundiá**. Santa Maria, UFSM, 2004.
- BARCELLOS L.J.G., et al. Nursery rearing of jundiá *Rhamdia quelen* (Quoy & Gaimard) in cages: cages type, stocking density and stress response to confinement. **Aquaculture**, v. 232, p. 383-394, 2004 a.
- BARCELLOS, L.J.G., et al. Hematological changes in jundia (*Rhamdia quelen* Quoy and Gaimard, Pimelodidae) after acute and chronic stress caused by usual aquacultural management, with emphasis on immunosuppressive effects. **Aquaculture**, v. 237, p. 229-236, 2004 b.
- BARCELLOS, L.J.G., et al. Haematological and biochemical characteristics of male jundiá (*Rhamdia quelen* Quoy & Gaimard Pimelodidae): changes after acute stress. **Aquaculture Research**, v. 34, p. 1565-1469, 2003.
- BECKER, A.G., et al. Pesticide contamination of water alters the metabolism of juvenile silver catfish, *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology Environment Safety**, v. 72, p. 1734 – 1739, 2009.
- BOCKMANN, F.A.; GUAZZELLI, G.M. **Heptapteridae (Heptapterides)**. In: R.E. Reis, S.O., Kullander, C.J., Ferraris Jr. (Eds). Check list of the freshwater fishes of South and Central America. Porto Alegre. Ed. PUCRS, Brasil. p. 406 – 431, 2003.
- BORGES, A., et al. Biochemical composition of seminal plasma and annual variations in semen characteristics of jundia *Rhamdia quelen* (Quoy and Gaimard, Pimelodidae). **Fish Physiology Biochemistry**, v. 31, p. 45-53, 2005.
- CAMARGO, M.M.P.; MARTINEZ, C.B.R. Histopathology of gills, kidney and liver of a neotropical fish caged in an urban stream. **Neotropical Ichthyology**, v. 5, n. 3, p. 327-336, 2007.
- CLARK, H.L.M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em Ciência dos Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.
- GOMES, L.C., et al. Biologia do jundiá *Rhamdia quelen* (Teleostei, pimelodidae). **Ciência Rural**, Santa Maria, v.30, n.1, p.179-185, 2000.
- GRAEFF, A., et al. Produção de alevinos de jundiá (*Rhamdia quelen*). Florianópolis: **Epagri**, 2008. 34p. (Boletim Técnico, Epagri, nº 140).
- HIGARASHI, M.M., et al. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolos pré-tratados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.
- INGLEZAKIS, V.J., et al. Treatment of underground water in open flow and closed-loop fixed bed systems by utilizing the natural minerals clinoptilolite and vermiculite. **Desalination and Water Treatment**, v. 39, p. 215-227, 2012.

JIMENEZ, R.S., et al. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27 n. 5, p.734-738, 2004.

JUNG, J.Y., et al. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in SBR process. **Water Research**, v. 38, p. 347–354, 2004.

LAZZARI, R., et al. Diferentes fontes protéicas para a alimentação do jundiá (*Rhamdia quelen*). **Ciência Rural**, v. 36 n. 1, p. 240-246, 2006.

MONSERRAT, J.M., et al. Pollution biomarkers in estuarine animals: Critical review and new perspectives. **Comparative Biochemistry Physiology**, v. 46, p. 221-234, 2007.

NUNES, D.L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. E utilização para clarificação de soluções.** Dissertação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 117 p. 2009.

PAIVA, L.B. de, et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica [online]**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PEREIRA, L.P.F.; MERCANTE, C.T.J. A amônia nos sistemas de criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água. uma revisão. **Boletim do Instituto Pesca**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 81 - 88, 2005.

PEREIRA, P.H.F.; SILVA, M.L.C.P. Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de níobio hidratado. **Química Nova [online]**, v. 32, n. 1, p. 7-11, 2009.

PORTZ, D.E., et al. Stress-associated impacts of short-term holding on fishes. **Reviews in Fish Biology Fisheries**, v. 16, p. 125-170, 2006.

RODRIGUES, M.G.F., et al. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, v. 50, p. 190-193, 2004.

ROZIC, M., et al. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. **Water Research**, v. 34, p. 3675–3681, 2000.

SANTOS, P. de S.; **Ciência e tecnologia das argilas.** Edgard Blücher Ltda, v. 1, 2ª ed., 408 p., São Paulo, 1989.

SANTOS, P. de S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Edgar Blücher Ltda, v. 1, 2ª ed. São Paulo 1992.

SCHULZ, U.H.; LEUCHTENBERGER, C. Activity patterns of South American silver catfish (*Rhamdia quelen*). **Brazilian Journal of Biology**, v. 66, p. 565–574, 2006.

SILVA, A.G.; MARTINEZ, C.B.R. Morphological changes in the kidney of a fish living in an urban stream. **Environment Toxicology Pharmacology**, v. 23, p. 185-192, 2007.

SILVA, L.V.F., et al. Incubation of silver catfish, *Rhamdia quelen* (Pimelodidae), eggs at different calcium and magnesium concentrations. **Aquaculture**, v. 228, p. 279-287, 2003.

TOWNSEND, C.R.; BALDISSEROTTO, B. Survival of silver catfish exposed to acute changes of water pH and hardness. **Aquaculture International**, v. 9, p. 413-419, 2001.

VAN DER OOST, R., et al. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environment Toxicology Pharmacology**, v. 13, p. 57– 149, 2003.

VEIGH, R.M.; WEATHERLEY, L. Ammonium ion (NH_4^+) removal from secondary effluent through ion-exchange: the effect of biological activity and the presence of other cations. **Water Science Technology**, v. 40, p. 143–149, 1999.

I - Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

Elaborado e formatado conforme as normas para publicação científica, a ser submetida no periódico *Journal of Materials Science*. Disponível em: <http://www.springer.com/materials/journal/10853>.

Influência da composição química de esmectitas sobre a remoção de íons amônio em efluentes aquícolas

Izabel Volkweis ZADINELO^{1*}; Augusto MOESCH¹; Helton José ALVES²; Lilian Dena dos SANTOS³

¹ Mestre em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, CEP 85950-000, Palotina, Paraná, Brasil. augusto_moesch@hotmail.com * izabelzadine@gmail.com, +55 44 9934-1876

² Professor Doutor do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil. helton.alves@ufpr.br

³ Professora do Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável (PGADS); Laboratório de Nutrição de Organismos Aquáticos e Qualidade de Água, Curso Superior de Tecnologia em Aquicultura, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil; liliandena@gmail.com

PALAVRAS-CHAVE: adsorventes, aquicultura, montmorilonita.

RESUMO: A amônia é o principal produto de excreção dos peixes, e na forma não ionizada é tóxica para os organismos aquáticos. A adsorção em superfícies sólidas é um processo eficiente para remover amônia do meio aquoso, e algumas matérias-primas naturais abundantes possuem grande potencial e são de baixo custo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de três argilas esmectitas *in natura* (argila 1 - branca, argila 2 - bege, argila 3 - avermelhada), com composições químicas variadas, como adsorventes na remoção de amônia em efluentes aquícolas. Para a caracterização das esmectitas foram realizadas análises por fluorescência de raios X, difração de raios X, Infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de nitrogênio. Foram realizados ensaios de efeito da dosagem do adsorvente na remoção de íon amônio, curva padrão de adsorção com efluentes sintéticos (contaminados por NH_4^+) e análise de remoção de NH_4^+ de efluentes aquícolas por adsorção. Na determinação da melhor dosagem em eficiência de remoção do íon amônio de cada adsorvente, foi verificado para a argila 1, a dosagem de 7,5%, na argila 2 a dosagem de 4%, e na argila 3 a dosagem de 0,5%. Com as dosagens determinadas foram confeccionadas as curvas padrões de adsorção de amônia de solução sintética. O tempo de agitação dos efluentes aquícolas com as esmectitas, no intervalo de 1 minuto à 3 horas, não provocou nenhum aumento na adsorção. A argila 1 apresenta maior potencial para a confecção de um filtro químico, podendo remover 97,84% do NH_4^+ de um efluente a 20 mg L^{-1} , e não altera significativamente o pH do efluente.

Influence of chemical composition of smectites on the removal of ammonium ions in aquaculture effluents

KEYWORDS: adsorbents, aquaculture, montmorillonite.

ABSTRACT: Ammonia is the principal excretion product of fish, and non-ionized form is toxic to aquatic organisms. Adsorption on solid surfaces is an efficient process to remove ammonia from the aqueous medium, and some natural raw materials abundant, inexpensive, have great potential. The objective of this study was to evaluate the efficiency of three smectite clays in nature (clay 1 - white, clay 2 - beige, clay 3 - reddish), with varying chemical compositions, as adsorbents for the removal of ammonia in aquaculture effluents. For the characterization of smectite analyzes by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared, scanning electron microscopy and nitrogen physisorption were performed. Testing the effect of adsorbent dosage on the removal of ammonium ion, standard adsorption from synthetic wastewater (contaminated by NH_4^+) and analysis of NH_4^+ removal from aquaculture effluents by adsorption curve were performed. In determining the best dose efficiency of removal of ammonium ion for each adsorbent was checked for the clay 1, the dosage of 7.5% in clay 2 the dosage of to 4% and in clay 3 the dosage of 0.5%. With determined dosages were made the standard curves for adsorption of synthetic ammonia solution. The stirring time of aquaculture effluent with smectites in the range of 1 minute to 3 hours no caused increase in adsorption. The clay 1 has great potential for the manufacturing of a chemical filter which can remove 97.84% of NH_4^+ in an effluent 20 mg L^{-1} and does not significantly alter the pH of the effluent.

1. INTRODUÇÃO

A aquicultura é o setor da produção de alimentos que mais cresce hoje no mundo [1]. Com o avanço da atividade aquícola, tem-se a necessidade de aumento de índices de produtividade da piscicultura, que implica na intensificação dos sistemas de produção aquícola. Entre os problemas relacionados a esta intensificação, está a maior quantidade de efluentes gerados e emitidos [2].

O conhecimento e acompanhamento da qualidade das águas se faz necessário, visando uma melhoria das condições de manejo dos sistemas de criação [3]. Condições inadequadas de qualidade da água prejudicam o crescimento, a reprodução, a saúde, a sobrevivência e até mesmo a qualidade dos peixes e camarões[4].

A amônia é o principal produto de excreção dos peixes, resultante do catabolismo das proteínas, sendo um gás extremamente solúvel em água. Em sistemas de cultivos de peixes, a amônia pode ter origem na decomposição da matéria orgânica, excesso de adubação orgânica, morte do fitoplâncton, fertilizantes nitrogenados amoniacais e excreção dos peixes [5]. A principal fonte de compostos nitrogenados incorporados na água, em piscicultura intensiva, é a alimentação, devido aos elevados níveis de proteína das rações [6].

Dentre os possíveis impactos negativos da piscicultura, a poluição das águas por efluentes de sistemas aquícolas é provavelmente o mais comum de ser observado, e este fato

tem tornado-se objeto de pesquisas e debates a respeito do assunto em muitas nações [7]. Quando ocorre o aumento da concentração da amônia não ionizada no ambiente aquático, a excreção deste composto, na maioria dos animais diminui, provocando um incremento no nível de amônia no sangue e nos tecidos. Este aumento na concentração interna da amônia pode afetar seriamente a fisiologia dos organismos aquáticos em nível de célula, órgão e sistema afetando o crescimento, a osmorregulação, o transporte de oxigênio, a excreção e diminui a resistência do peixe às enfermidades [8].

Atualmente os sistemas de cultivo com recirculação de água, dependem de um meio eficaz para tratamento da água com o uso de filtros biológicos, químicos e ou físicos, que mantenham a qualidade da água para a criação dos organismos aquáticos [9].

Um material adsorvente deve reunir algumas propriedades importantes como: possuir elevada área superficial, ser inerte e apresentar centros básicos dispersos na superfície, quando se tratar de adsorção de cátions. Porém esses atributos tornam-se irrelevantes, se o custo do adsorvente utilizado para tal finalidade tornar o processo caro [10]. Dessa forma existe uma grande procura por materiais naturais que possam agir como adsorventes de amônia.

Um considerável número de compostos inorgânicos cristalinos de características lamelares, tais como argilominerais, fosfatos, fosfanatos, óxidos de metais de transição etc, são conhecidos em virtude de suas diversas propriedades químicas, dentre elas destacam-se o comportamento de trocadores iônicos, adsorção e compostos de intercalação. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A adsorção em superfícies sólidas é uma tecnologia de separação e purificação, largamente utilizada em muitos processos industriais, que tem como objetivo concentrar substâncias no adsorvente. De acordo com a natureza do resíduo, orgânico ou inorgânico, o escoamento sem tratamento prévio em poços, lagoas, rios, mares ou oceanos tende gradualmente a ser proibido, pois além de potencialmente tóxico, pode reduzir níveis de oxigênio dissolvido impedindo o desenvolvimento da fauna e flora aquáticas [11].

O processo de adsorção é usado no tratamento de água e torna-se viável quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Estudos recentes têm demonstrado a eficiência de adsorventes naturais na remoção de amônia de diferentes efluentes brutos, tais como esgotos domésticos e sintéticos, chorume de aterros sanitários, efluentes de laticínios e dejetos suínos

[12]. Neste contexto, surge o interesse de se estudar o uso de adsorventes naturais na remoção de amônia em cultivos aquícolas.

A adsorção é um processo bastante eficiente para remover amônia do meio aquoso, sendo que alguns minerais naturais abundantes e de baixo custo como as argilas, possuem grande capacidade de troca catiônica [13].

As argilas bentonitas são constituídas essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectita), cuja fórmula química geral é dada pela $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água [14].

A estrutura cristalina dos filossilicatos é formada por lamelas cristalinas nanométricas empilhadas. As argilas esmectitas exibem uma alta capacidade de troca de cátions, ou seja, os cátions dentro das lamelas cristalinas ou interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa (orgânicos ou inorgânicos) [15].

O empilhamento das lamelas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas lamelas existem lacunas denominadas de camadas interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais [14]. A adsorção reversível de íons, de sais e de moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas em compostos com estrutura lamelar aumenta o espaçamento interlamelar com a manutenção da estrutura dos mesmos [16].

Atualmente, várias áreas de pesquisa têm as argilas como um de seus objetivos de estudos, devido à abundância e o baixo custo, agregados ao potencial de troca iônica e elevadas propriedades adsorptivas que elas possuem, principalmente as argilas do grupo das esmectitas [13-15, 17-22].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de três esmectitas com composições químicas distintas como adsorventes para a remoção de amônia em efluentes aquosos sintéticos, utilizando diferentes concentrações iniciais de amônia e distintas porcentagens de adsorvente, para subsidiar o estudo sobre a remoção de amônia em efluentes aquícolas naturais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Qualidade de água e no Laboratório de Catálise Heterogênea de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Brasil, no período de março a outubro de 2013.

Preparou-se uma solução estoque de NH_4Cl de 1000 mg L^{-1} [23] a qual foi utilizada para a realização das diluições e obtenção das concentrações utilizadas posteriormente (efluente sintético). O pH dos efluentes sintéticos preparados permaneceram em 7,5. A concentração de NH_4^+ das alíquotas coletadas nos ensaios foram analisadas pelo método do fenato, baseado na reação com hipoclorito e fenol, catalisada por nitroprussiato, formando um composto de coloração azul (indofenol) analisado em espectrofotômetro UV-visível a 630nm [24].

Para os ensaios foram utilizadas três argilas esmectitas: duas foram obtidas de jazidas oriundas do Estado de São Paulo (Brasil), e a terceira foi oriunda de uma jazida do Estado do Paraná (Brasil).

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Para a determinação da composição química das esmectitas foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX). As bentonitas *in natura* foram analisadas após fusão com tetraborato de lítio (homogeneização da amostra). A análise foi realizada em espectrômetro marca Philips MagiX. A análise de difração de raios X foi realizada em equipamento Siemens Kristalloflex, no intervalo de $4^\circ < 2\theta < 40^\circ$, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ nm}$, 40 kV, 40 mA), filtro de níquel e velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$.

Para a espectroscopia no infravermelho (IV), as amostras de esmectita *in natura* foram diluídas a 1% em KBr seco, homogeneizadas em almofariz, preparadas na forma de pastilhas e analisadas por espectrometria na faixa do infravermelho entre 4000 e 500 cm^{-1} em um espectrômetro FTIR Bomem MB-Series, com resolução de 4 cm^{-1} .

Na análise da morfologia das argilas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440.

A determinação da área superficial específica (BET) dos materiais adsorvente foi realizada pelo método de fisissorção de N_2 , utilizando um equipamento Quantachrome Co.

(Nova-2000). Antes da análise, as amostras foram tratadas a 200°C por 4 horas. As áreas superficiais foram determinadas pela equação B.E.T. utilizando $p/p_0 \leq 0,3$ [25].

2.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

O experimento foi conduzido em batelada à 27°C. Determinou-se o valor inicial de concentração de NH_4^+ e pH do efluente sintético. Os ensaios foram realizados utilizando amostras de 100 mL de efluentes sintéticos com concentração inicial de 20 mg L⁻¹, aos quais foram adicionados adsorventes nas concentrações: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 7,50 e 10,00% (m/m). As suspensões foram agitadas por três horas a 100 rpm em um shaker, após coletado em triplicata 10 mL do sobrenadante, centrifugado a 2500 rpm por 10 minutos e a partir da solução obtida o NH_4^+ foi determinado.

2.3 CURVA PADRÃO DE ADSORÇÃO DE AMÔNIA DE SOLUÇÃO SINTÉTICA

Foram preparadas sinteticamente, soluções aquosas com diferentes concentrações de amônia: 0,00, 0,50; 1,00; 2,50; 5,00, 10,00, 20,00, 50,00 e 1000,00 mg L⁻¹. Foram adicionadas as porcentagens (m/m) previamente determinadas no experimento do efeito da dosagem do adsorvente de argila a solução. As suspensões foram agitadas por três horas em câmara incubadora com agitação tipo shaker (100 rpm), coletado 10 mL do sobrenadante em triplicata, centrifugado a 2500 rpm por 10 minutos e a partir da solução obtida o NH_4^+ foi determinado.

2.4 AMOSTRAS DE EFLUENTES

Foram coletadas amostras de água de cultivo de peixes de cinco propriedades da região de Palotina e Maripá – Paraná. As propriedades escolhidas para a coleta dos efluentes foram as que apresentavam cultivo de alta produtividade e alta densidade de estocagem. As coletas foram realizadas no canal de descarga de efluentes de cada viveiro de cada uma das propriedades aquícolas. Foram coletados os dados referentes às espécies de peixes cultivadas,

densidade de estocagem, peso dos peixes e realizadas as determinações do íon amônio, nitrito, dureza total, pH e alcalinidade total. As amostras dos efluentes coletados foram enumeradas em 1, 2, 3, 4 e 5.

2.5 REMOÇÃO DE NH_4^+ DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO

Antes do início dos ensaios as amostras de água coletadas nas pisciculturas foram analisadas para determinação da qualidade da água de acordo com as metodologias AOAC [26] e APHA [24]. Foram realizadas determinações de dureza, alcalinidade, pH, íon amônio (NH_4^+) e nitrito.

As amostras de efluentes aquícolas foram filtradas 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 NH_4^+ .

Os ensaios foram realizados em duplicata: adicionou-se % (m/m) de adsorvente a 1L do efluente sob agitação magnética e coletou-se em triplicata alíquotas de 10,00 mL do sobrenadante em intervalos de tempo que variaram entre 1 a 300 min (1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 240 e 300 min). Analisou-se a concentração de NH_4^+ das alíquotas coletadas, e os resultados foram expressos em eficiência de remoção.

A eficiência de remoção de amônia (em porcentagem) da solução é calculada por:

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100$$

Onde:

C_o = concentração inicial

C_e = concentração final

Os dados do efeito da dosagem do adsorvente foram submetidos à análise de variância a 5% de probabilidade, e quando houve diferenças foi aplicado o teste de Tukey para comparação das médias por meio do programa estatístico STATISTICA 7.0 [27].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de FRX para as argilas *in natura* utilizadas no presente trabalho. O teor de ferro é o principal fator que determina a coloração das argilas bentonitas: quanto mais ferro estiver presente, mais avermelhado é o material [28]. Confirmando este fato, verificamos que a argila 3 é avermelhada, possuindo 8,23% de Fe_2O_3 , seguida da argila 2, que é bege e apresenta teor de Fe_2O_3 de 5,47 %, e da argila 1, que é branca e possui 1,24 % de Fe_2O_3 .

Foi verificado maior valor de perda ao fogo na argila 3, seguida da argila 2 e 1 (Tabela 1). O alto valor de perda ao fogo é referente às moléculas de água intercaladas no espaço interlamelar e às hidroxilas presentes no argilomineral. Também pode estar relacionado ao elevado teor de sílica livre e à quantidade de matéria orgânica [29].

TABELA 1. Resultados de análises de fluorescência de raios X das argilas *in natura*

Amostras (%)	Argila 1	Argila 2	Argila 3
SiO₂	66,26	63,20	57,5
Al₂O₃	16,21	16,71	18,3
Fe₂O₃	1,24	5,47	8,23
CaO	1,96	0,86	0,71
MgO	4,91	2,62	2,62
TiO₂	0,19	0,30	1,05
Na₂O	1,39	4,02	2,49
K₂O	0,32	0,23	0,73
Perda ao fogo	5,25	6,59	7,18
SiO₂/Al₂O₃	4,09	3,78	3,14

Sabendo que a formação de argilas ocorre pela deposição de minerais no ambiente [30] é comum que diferentes amostras (provenientes de diferentes jazidas) apresentem diferentes composições químicas. Os elementos constituintes de uma argila têm influência sobre suas características de basicidade, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, dentre outras [31].

Algumas das propriedades das argilas estão relacionadas com as substituições isomórficas [32], as quais ocorrem na ordem de até 15 %, onde o silício é substituído por alumínio nas posições tetraédricas e o alumínio é substituído por magnésio ou ferro nas posições octaédricas, sendo que apenas 2/3 destas posições podem ser ocupadas por meio de

substituições isomórficas. Essas mudanças em seus íons constituintes produzem um desequilíbrio de carga na estrutura cristalina do material [33, 34]. Em adição a este desequilíbrio há aquele provocado pelas ligações quebradas nas arestas das partículas. Todo esse excesso de carga negativa é equilibrado pela adsorção de outros cátions na superfície do argilomineral. Entretanto, esses cátions não estão fixos irreversivelmente, podendo, desta forma, ser trocados por outros cátions, conferindo ao mineral a propriedade de troca catiônica.

Na Figura 1 é possível observar uma comparação entre os picos dos difratogramas obtidos para as argilas *in natura*. As fases cristalinas identificadas nas amostras foram montmorilonita ($\text{Na-Mg-Al-Si}_4\text{O}_{11}$), quartzo (SiO_2) e albita ($\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$), um tipo de feldspato. Estas fases já eram previstas, pois são fases cristalinas comumente encontradas em argilas bentoníticas.

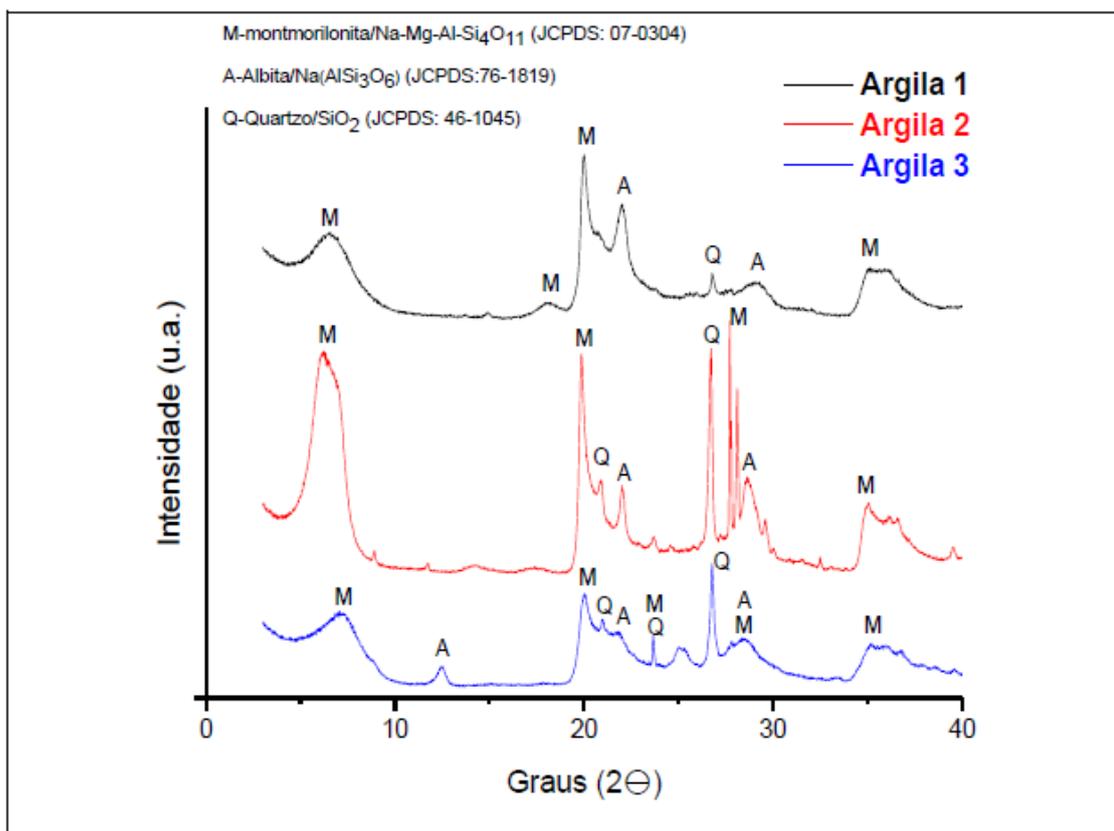


FIGURA 1. Difratogramas das argilas *in natura*.

A partir da análise de FRX e os difratogramas de DRX obtidos foi possível verificar que, possivelmente, o silício presente em maior quantidade na argila 1 está principalmente na forma de montmorilonita, pois não são identificados picos com grande intensidade

provenientes do quartzo livre. A partir da intensidade dos picos obtidos acredita-se que a argila 2 deve possuir uma estrutura cristalina mais definida. Não foram observadas fases cristalinas atribuídas ao ferro.

A Figura 2 representa os espectros das esmectitas *in natura*, onde é possível observar bandas numa faixa entre 3600 e 3400 cm^{-1} correspondentes as vibrações de O-H. As bandas em 1600 são características da ligação O-H da água fisissorvida. A presença da banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} é característica de vibrações Si-O de quartzo e montmorilonita que estão presentes nas amostras de argila em grande quantidade. As vibrações de Al-OH podem ser observadas em torno de 900 cm^{-1} e entre 900 e 500 cm^{-1} vibrações de Si-O-Al [17].

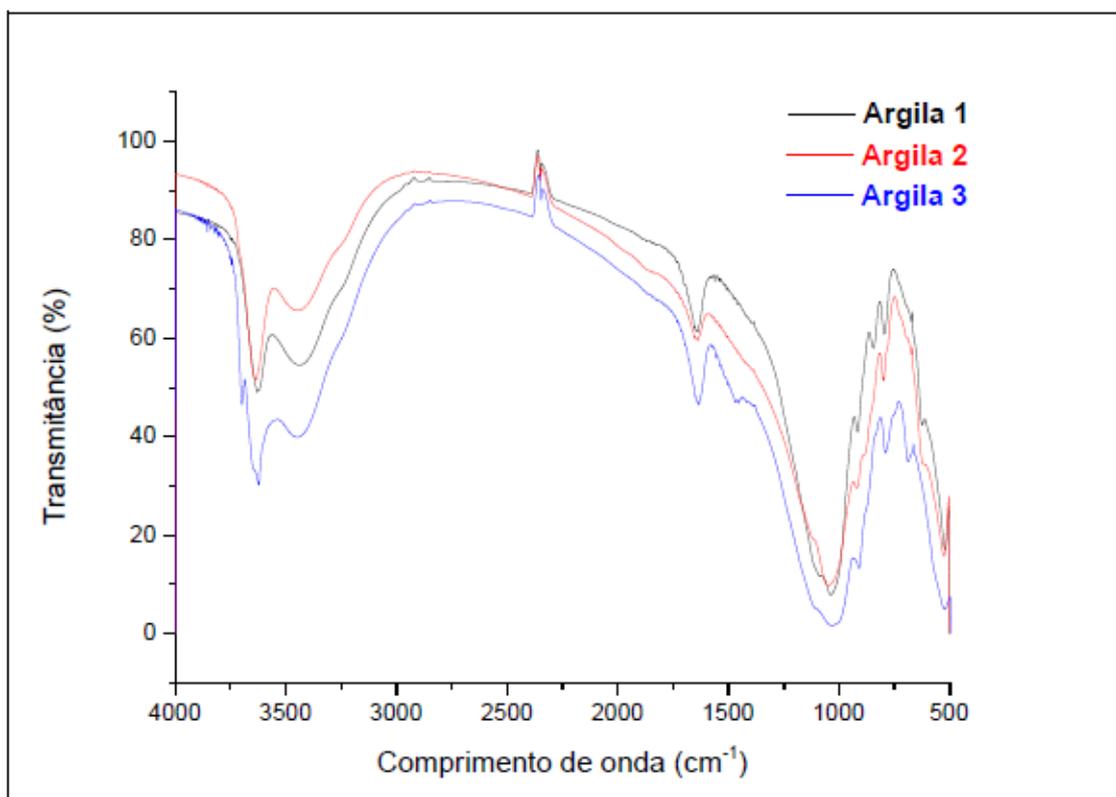


FIGURA 2. Espectros de infravermelho das argilas *in natura*.

Com a observação dos resultados da MEV (Figura 3) pode-se verificar que as três amostras apresentam a morfologia similar e partículas com distintos tamanhos. Pode-se observar também a morfologia lamelar típica dos argilominerais esmectíticos.

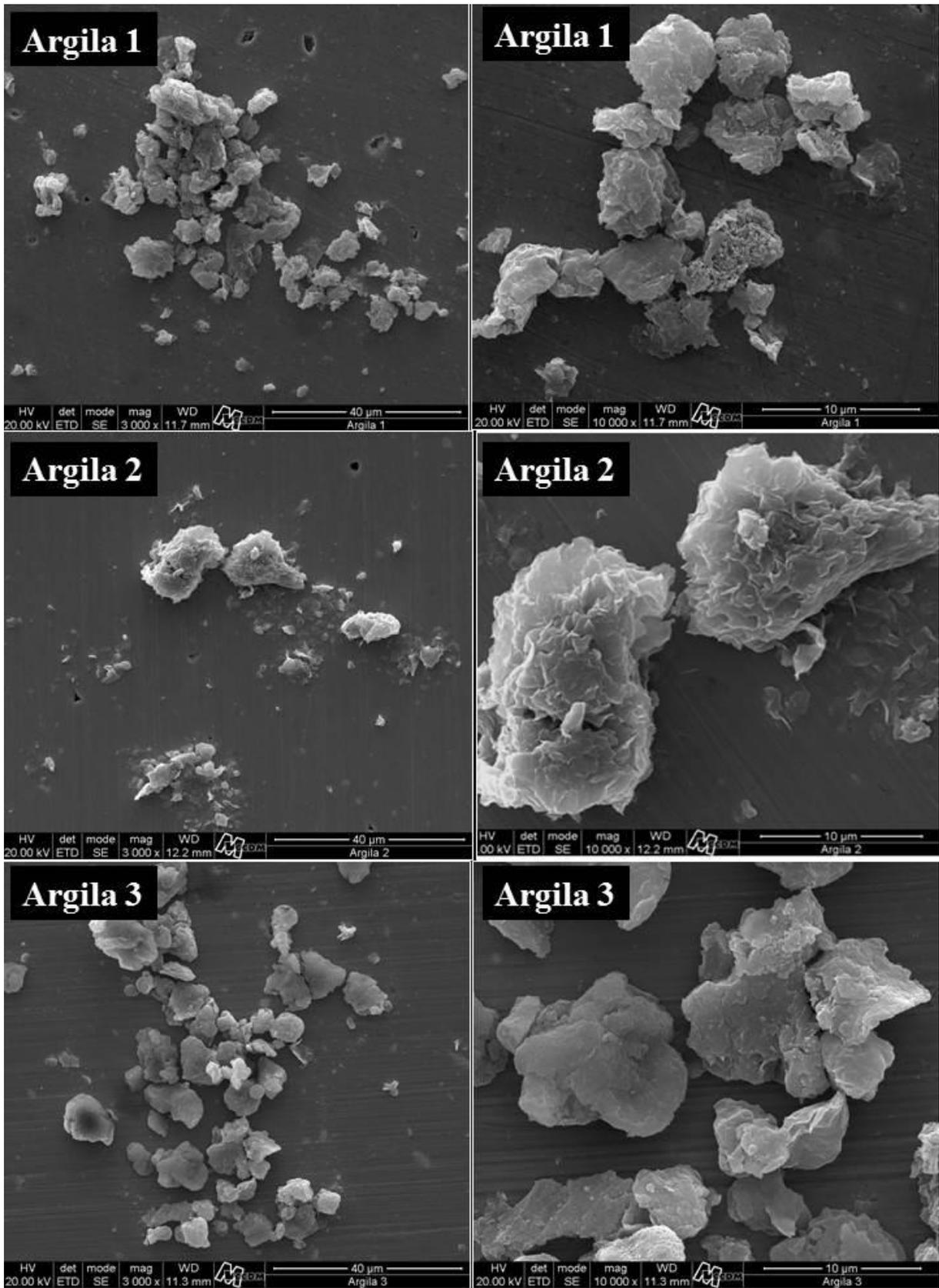


FIGURA 3. Micrografias das argilas *in natura*.

A argila 3 possui maior área superficial, seguida da argila 1 e 2, consecutivamente (Tabela 2).

TABELA 2. Determinação da área superficial específica das argilas *in natura*

Amostras	Área (m ² g ⁻¹)
Argila 1	44,2
Argila 2	26,9
Argila 3	84,8

3.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE

A eficiência de remoção é dependente da concentração inicial do íon amônio e da relação massa da argila por volume da solução. Na Figura 4 podem-se observar as curvas de remoção dos três adsorventes testados (três argilas) demonstrando a relação entre a dosagem do adsorvente e a eficiência de remoção do íon amônio.

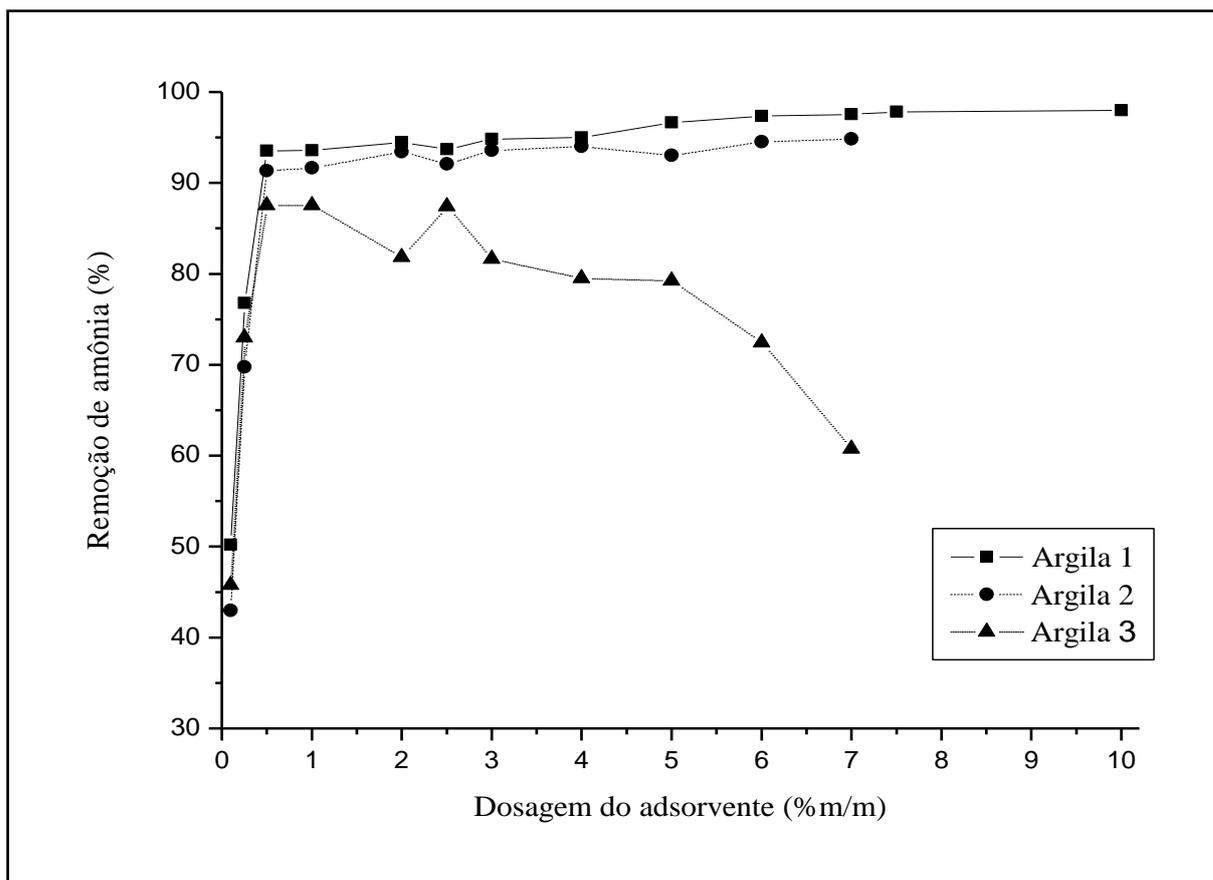


FIGURA 4. Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de íons amônio após 3 horas de contato sob agitação, a partir da concentração inicial 20 mg L⁻¹ de NH₄⁺, à 27 °C.

Os resultados obtidos no ensaio para determinação da dosagem do adsorvente com maior eficiência de remoção do íon amônio encontram-se na Tabela 3. A determinação das melhores dosagens para cada uma das argilas foi realizada por meio de análise estatística (Teste de Tukey). Como pode ser observado na Tabela 3 a melhor dosagem em eficiência de adsorção (remoção) do íon amônio para argila 1 foi a dosagem de 7,50% (97,84% de remoção). Para a argila 2 a melhor dosagem determinada foi a de 4,00% (94,02% de remoção). E para a argila 3 a melhor dosagem determinada foi a de 0,50% (87,55% de remoção).

TABELA 3. Dosagem dos adsorventes (% m/m) adicionados a solução de efluente sintético com 20 mg L⁻¹ de NH₄⁺ e seus respectivos percentuais de remoção±desvio padrão

Dosagem de adsorvente % (m/m)	Argila 1 - % remoção	Argila 2 - % remoção	Argila 3 - % remoção
0,10	50,22±0,49 ^g	42,99±0,43 ^f	45,78±0,24 ^f
0,25	76,80±0,22 ^f	69,74±0,12 ^e	72,99±0,42 ^d
0,50	93,55±0,16 ^e	91,33±0,55 ^d	87,55±0,76 ^a
1,00	93,60±0,25 ^d	91,64±0,74 ^c	87,52±0,55 ^a
2,00	94,51±0,24 ^{cd}	93,45±0,15 ^b	81,84±0,52 ^b
2,50	93,70±0,13 ^d	92,11±0,52 ^c	87,43±0,32 ^a
3,00	94,84±0,14 ^c	93,59±0,05 ^b	81,65±0,45 ^b
4,00	95,01±0,12 ^c	94,02±0,30 ^{ab}	79,50±0,64 ^c
5,00	96,64±0,91 ^{bc}	93,03±0,37 ^b	79,25±1,76 ^c
6,00	97,35±0,04 ^b	94,54±0,28 ^a	72,42±1,14 ^d
7,00	97,57±0,05 ^b	94,83±0,28 ^a	60,75±1,80 ^e
7,50	97,84±0,04 ^{ab}		
10,00	98,00±0,13 ^a		

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade (STATISTICA 7.0).

Como pode ser observado na Figura 4 e na Tabela 3 não foram realizadas as determinações de remoção do íon amônio com os percentuais de 7,50 e 10,00% (m/m) para as argilas 2 e 3, pois houve uma geleificação/inchamento da solução impedindo sua utilização, isso provavelmente ocorreu devido a composição da argila.

Quando as lamelas individuais de argila são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de inchamento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e

de massa. A diferença no inchamento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida [14].

Como podemos observar na Tabela 1 (composição química as argilas) a argila 1 contém em sua composição uma maior quantidade de cálcio e menor de sódio (1,96% e 1,39%), enquanto as argilas 2 e 3 possuem uma menor quantidade de cálcio e maior de sódio (0,86 e 0,71% de cálcio e 4,02% e 2,49% de sódio respectivamente), o que pode ter levado a um maior inchamento em água destas últimas argilas.

Na figura 5 pode-se observar o efeito da dosagem do adsorvente sobre o pH final da solução. Os fatores que influenciam o desempenho de remoção de NH_4^+ são principalmente o pH, temperatura, tempo de reação, concentração inicial de NH_4^+ , e a dosagem de adsorvente. No presente ensaio se mantiveram constante a temperatura (27 °C – temperatura ambiente), o tempo de reação (3 horas) e a concentração inicial de NH_4^+ (20,00 mg L⁻¹). Já para a dosagem dos adsorventes foram testadas porcentagens crescentes, e foi verificada alteração no pH da solução quando as argilas foram adicionadas.

A adição das argilas 2 e 3 na solução de efluente sintético resultou em aumento do pH (Figura 5), o que provavelmente influenciou na eficiência de remoção de NH_4^+ devido a sua transformação em amônia ionizada. Esse fato também foi observado por Guo *et al* (2008) [35], que quando colocou a clinoptilolita em contato com seu efluente e teve alteração do pH de 7 para 9.

Com o aumento do pH, também temos maior concentração de complexos nos quais as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos, como OH^- . Estas estruturas, por serem maiores ou menos solúveis, dificultam o processo de troca iônica [36]. Outro fato é que a diminuição de adsorção de íons amônio com o aumento do pH da água está relacionado com o aumento da porcentagem de amônia não ionizada, o que resultou e a redução do potencial de troca catiônica [37].

Segundo Emerson *et al* (1975) [38] a porcentagem de amônia não ionizada a temperatura de 27°C, em pH 7,5 (pH inicial do teste) é de 2,03%, passando para 17,20% em pH 8,5 como foi observado na dosagem de 0,50% (m/m) da argila 1. Para a argila 2, com 0,50% (m/m) o pH passou para 9, possuindo 39,60% de amônia não ionizada, já para a argila 3 com a mesma porcentagem de adição o pH foi de 8, com 6,15% de amônia não ionizada.

Como pode ser observado na Figura 5, a argila 1 foi a que menos influenciou o pH da solução permanecendo na faixa de 8,5. A argila 2 provocou uma elevação do pH para 10, onde esta presente 86,8% de amônia não ionizada. Já a argila 3 elevou o pH para valores acima de 9.

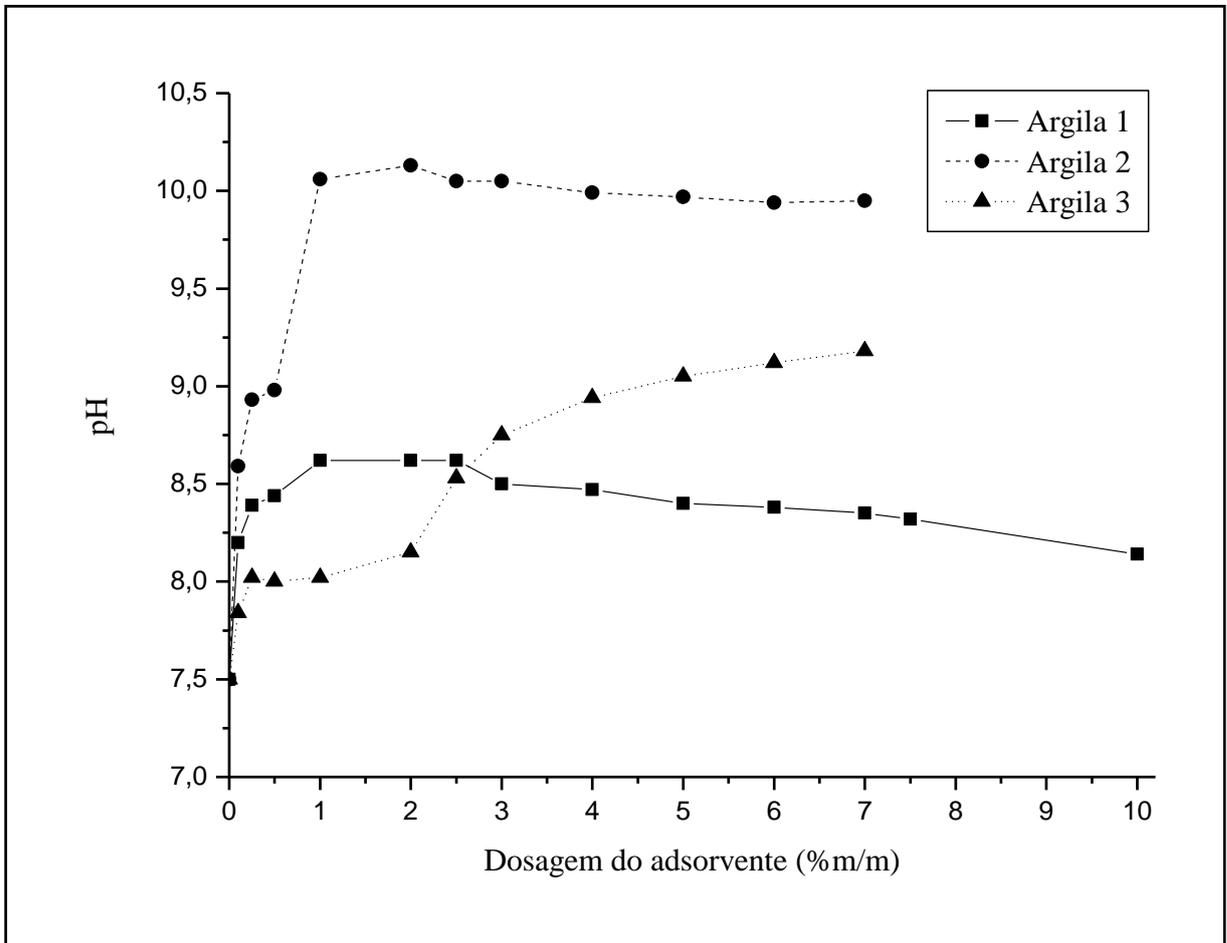


FIGURA 5. Variação do pH em função da dosagem do adsorvente (% m/m) após 3 horas de contato sob agitação, a partir da concentração inicial de NH_4^+ 20 mg L^{-1} , à 27°C .

3.3 CURVA PADRÃO DE ADSORÇÃO DE AMÔNIA DE SOLUÇÃO SINTÉTICA

É importante saber o comportamento das argilas em relação a remoção NH_4^+ a partir de diferentes concentrações iniciais do íon. Na Figura 6 estão as curvas de remoção em função da concentração inicial.

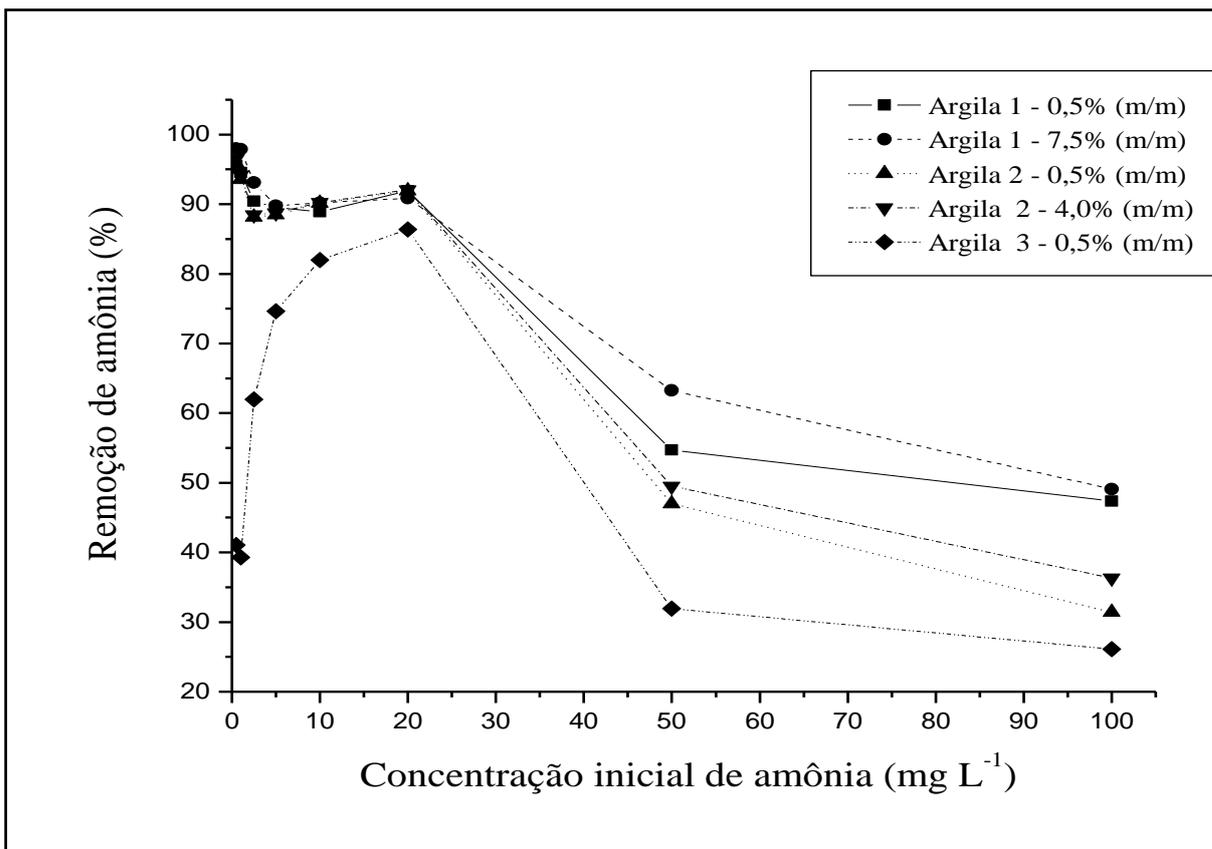


FIGURA 6. Efeito da concentração inicial de amônia sobre a capacidade de remoção dos adsorventes após 3 horas de contato sob agitação à 27 °C.

Para a confecção das curvas padrões de adsorção de amônia de solução sintética foram escolhidas as melhores dosagens para cada uma das argilas. Como pode ser observado na Tabela 3 a melhor dosagem em eficiência de adsorção (remoção) do íon amônio para argila 1 foi a dosagem de 7,50% (97,84% de remoção), mas considerando o melhor custo/benefício e eficiências muito próximas e pequenas alterações de pH em relação ao pH inicial, optou-se por testar, simultaneamente, a concentração de 0,50% (93,55% de remoção). Para a argila 2 a melhor dosagem determinada foi a de 4,00% (94,02% de remoção), mas pelo mesmo motivo da argila 1, optou-se por utilizar também a dosagem de 0,50% (91,33% de remoção). Para a argila 3 a melhor dosagem determinada foi a de 0,50% (87,55% de remoção).

Foi verificado que para todas as argilas a eficiência de remoção foi reduzida com concentrações iniciais acima de 20,00 mg L⁻¹ de amônia. As eficiências de remoção das argilas 1 e 2 para todas as dosagens de argila utilizadas foram semelhantes para diferentes concentrações iniciais de amônia em solução sintética. A argila 3 apresentou a menor eficiência de remoção em solução sintética.

3.4 AMOSTRAS DE EFLUENTES

Na Tabela 4 podemos observar a qualidade da água e as informações referentes ao tipo de cultivo e espécie cultivada no tanque de onde foram realizadas as coletas dos efluentes aquícolas.

TABELA 4. Informações referentes às amostras de efluentes aquícolas.

Amostra de efluente	Espécie	Densidade de estocagem (kg m^{-3})	Íons amônio (mg L^{-1})	Nitrito (mg L^{-1})	Alcalinidade total (mg L^{-1} de CaCO_3)	Dureza total (mg L^{-1} de CaCO_3)	pH
1	Tilápia do Nilo	7,20	0,84	0,04	29,00	48,60	7,6
2	Jundiá	4,80	0,91	0,03	33,50	58,40	7,5
3	Tilápia do Nilo	2,50	1,58	0,06	34,40	46,00	7,7
4	Jundiá	7,50	3,85	0,07	65,80	31,80	7,8
5	Tilápia do Nilo	4,50	0,43	0,01	22,45	55,54	6,9

O tanque de criação de onde foi coletado o efluente aquícola 1, tinha uma área aproximada de 5220m^2 de lâmina d'água. Havia problemas na criação por causa do excessivo crescimento de algas. O tanque tinha renovação de água constante. A profundidade era de aproximadamente 1,5 metros. Os peixes estavam na fase de engorda e tinham 1200 gramas cada (6 peixes m^{-2}).

Com área aproximada de $3,440\text{m}^2$ de lamina d'água, o tanque de criação de onde foi coletado o efluente aquícola 2, tinha renovação de água constante. A profundidade era de aproximadamente 1 metro. Os peixes estavam na fase de engorda e tinham 800 gramas cada (6 peixes m^{-2}).

O efluente aquícola 3 foi oriundo de um tanque com uma área aproximada de 5110m^2 de lamina d'água. A profundidade era de aproximadamente 1,5 metros. Os peixes estavam na fase de crescimento e tinham 100 gramas cada (25 peixes m^{-2}).

O tanque de criação de onde foi coletado o efluente aquícola 4, tinha uma área aproximada de 3.080m^2 de lamina d'água. A profundidade era de aproximadamente 1,5 metros, com baixa renovação de água. A alimentação dos peixes era com ração comercial com 28% de proteína bruta e por se tratar de uma espécie carnívora era fornecida carne de frango. Neste

tanque era realizada a adubação da água com cama de aviário na ordem de 50 kg dia⁻¹. Os peixes estavam na fase de engorda e tinham 1250 gramas cada (6 peixes m²⁻¹).

O efluente aquícola 5 foi obtido de um tanque com área aproximada de 3.390m² de lamina d'água. A profundidade era de aproximadamente 1,75 metros. As Tilápias estavam na fase de reprodução e tinham 900 gramas cada (5 peixes m²⁻¹).

Algumas considerações sobre os parâmetros da qualidade da água devem ser destacadas para que se possam fazer as interpretações sobre as eficiências de remoção do íon amônio pelas argilas, pois as argilas possuem uma ordem de atratividade/afinidade para realizar as ligações.

A dureza total de uma amostra de água é a concentração total de cátions bivalentes, principalmente de cálcio e magnésio, expressa em termos de mg L⁻¹ CaCO₃ [23]. A alcalinidade é a característica que consiste na capacidade de as águas neutralizarem compostos ácidos, devido à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, quase sempre de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, e outros) e, ocasionalmente boratos, silicatos e fosfatos. É expressa em miligrama por litro de carbonato de cálcio equivalente [23].

O nitrito corresponde ao nitrogênio nitroso presente em água é geralmente expresso em miligramas de nitrogênio por litro. É uma das formas de nitrogênio que é encontrada em águas de superfície em pequena quantidade, pois é instável na presença de oxigênio. Este ocorre como uma forma intermediária entre a amônia e o nitrato (nitrificação) ou entre nitrato e gás nitrogênio (desnitrificação). O íon nitrito pode ser utilizado como uma fonte de nitrogênio para as plantas (algas) [23].

A amônia é a mais reduzida forma de nitrogênio orgânico em água e inclui NH₃ (amônia) e NH₄⁺ (íon amônio) dissolvidos. Embora a amônia seja somente um pequeno componente no ciclo total do nitrogênio, esta contribui para a fertilização da água tendo em vista que o nitrogênio é um essencial nutriente para as plantas. Águas naturais contém concentrações de nitrogênio amoniacal inferiores a 0,10 mg L⁻¹. A amônia na água está presente como NH₄⁺ (íons amônio) e NH₄OH não dissociado, e é gerada como produto primário final da decomposição de matéria orgânica por bactérias heterotróficas (diretamente de proteínas ou de outros compostos nitrogenados). Os íons amônio são muito mais reativos do que nitrato devido a sua alta energia química [23].

A toxicidade da amônia para animais e plantas aquáticas é de grande importância. O gás amônia (NH₃) dissolve muito facilmente na água e forma hidróxido de amônia (NH₄OH), o qual dissocia produzindo amônio (NH₄⁺) e íons hidroxila (OH⁻). Em condições ácidas a porcentagem de NH₄OH decresce e em condições alcalinas ela aumenta. O NH₄OH não dissociado é tóxico,

mas o íon NH_4^+ não é perigoso. A toxicidade do NH_4OH varia não somente com o pH, mas também com a temperatura, oxigênio dissolvido, dureza e conteúdo de sais da água [23].

3.5 REMOÇÃO DE NH_4^+ DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO

Nas Figuras 7, 8, 9, 10 e 11 estão representadas as eficiências de remoção das argilas nos cinco efluentes testados. O tempo de agitação (contato) do efluente com a argila, no intervalo de 1 minuto à 3 horas, não provocou nenhum aumento visível na adsorção, como pode ser visualizado nas Figuras (7, 8, 9, 10 e 11). Quando a adsorção de superfície exterior do adsorvente atingiu o ponto de saturação, o NH_4^+ é adsorvido pela superfície interior das partículas, o que precisa de maior tempo de contato, podendo se estender a 24 horas [37]. Pode-se dizer que os íons amônio foram adsorvidos pela superfície exterior do adsorvente.

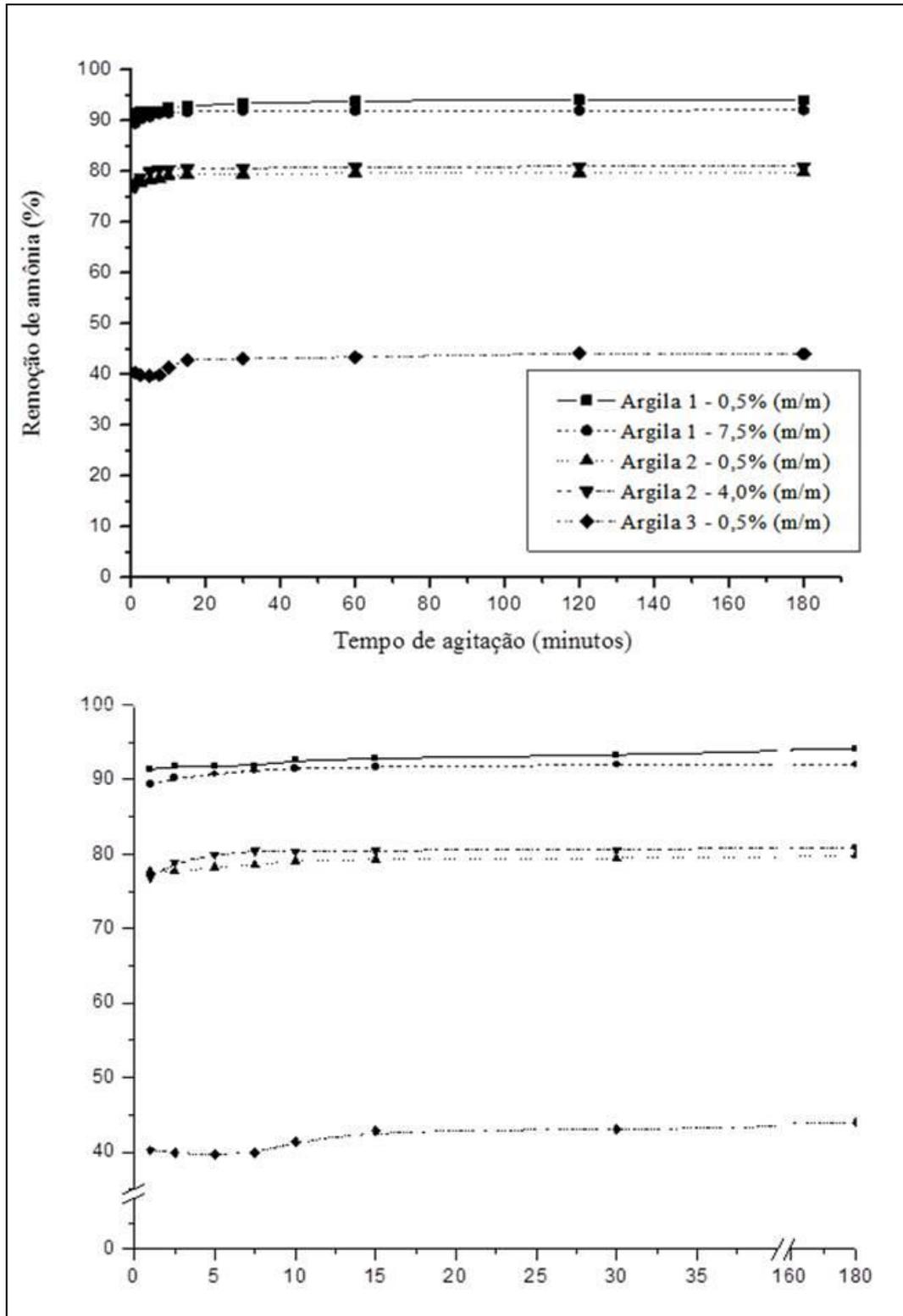


FIGURA 7. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 1 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,84 \text{ mg L}^{-1}$).

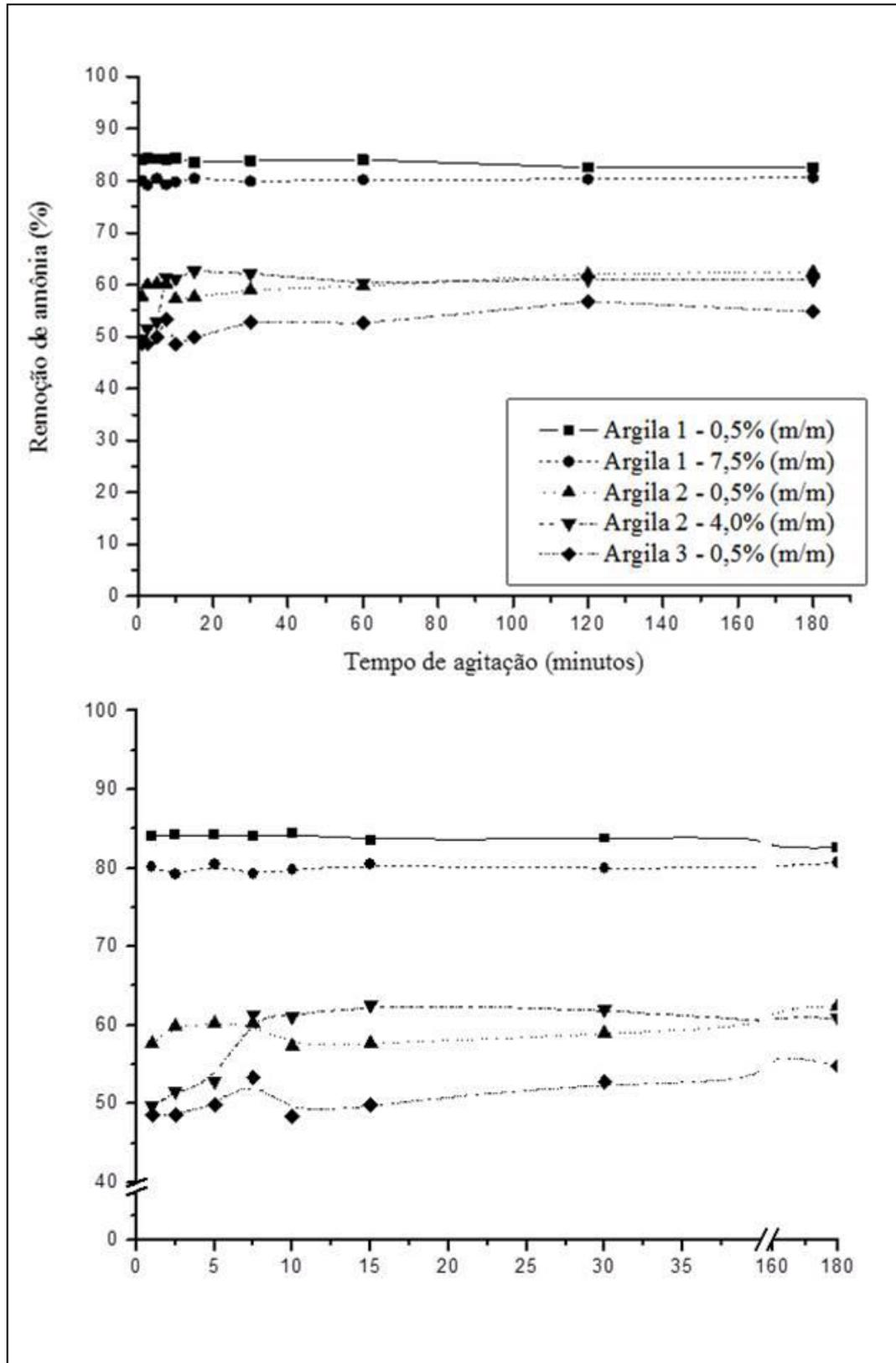


FIGURA 8. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 2 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,91 \text{ mg L}^{-1}$).

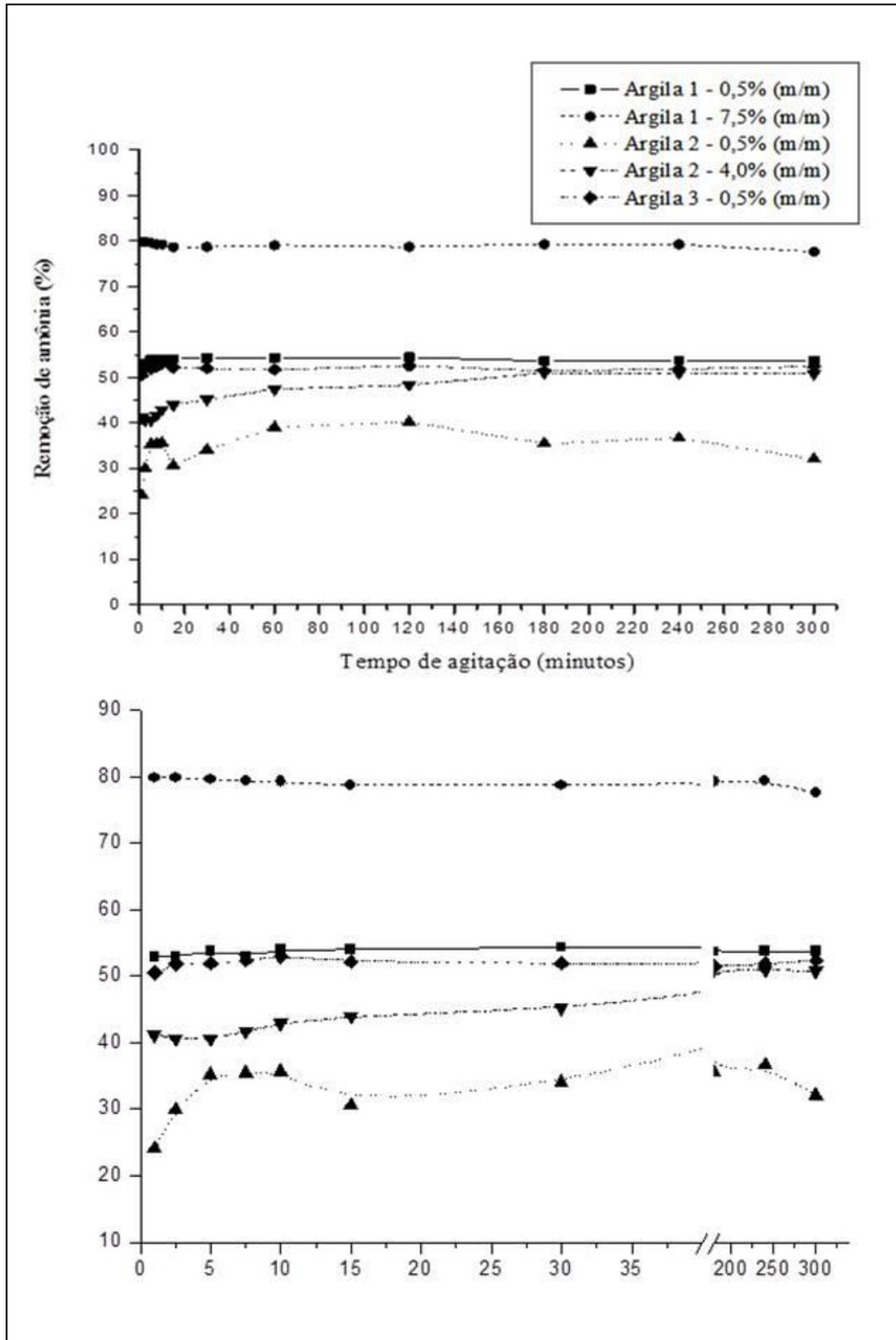


FIGURA 9. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 3 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 1,58 \text{ mg L}^{-1}$).

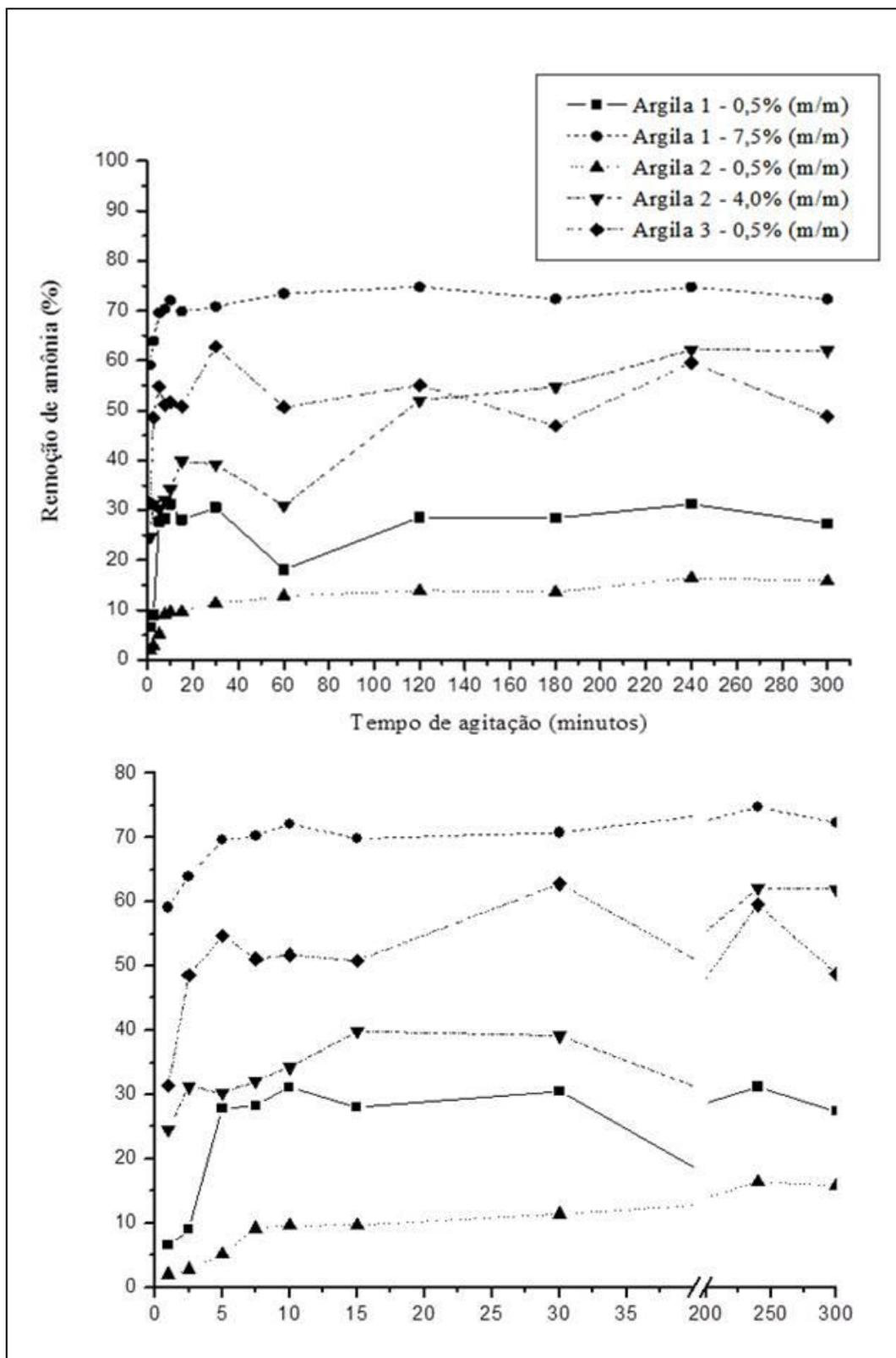


FIGURA 10. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 4 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 3,84 \text{ mg L}^{-1}$).

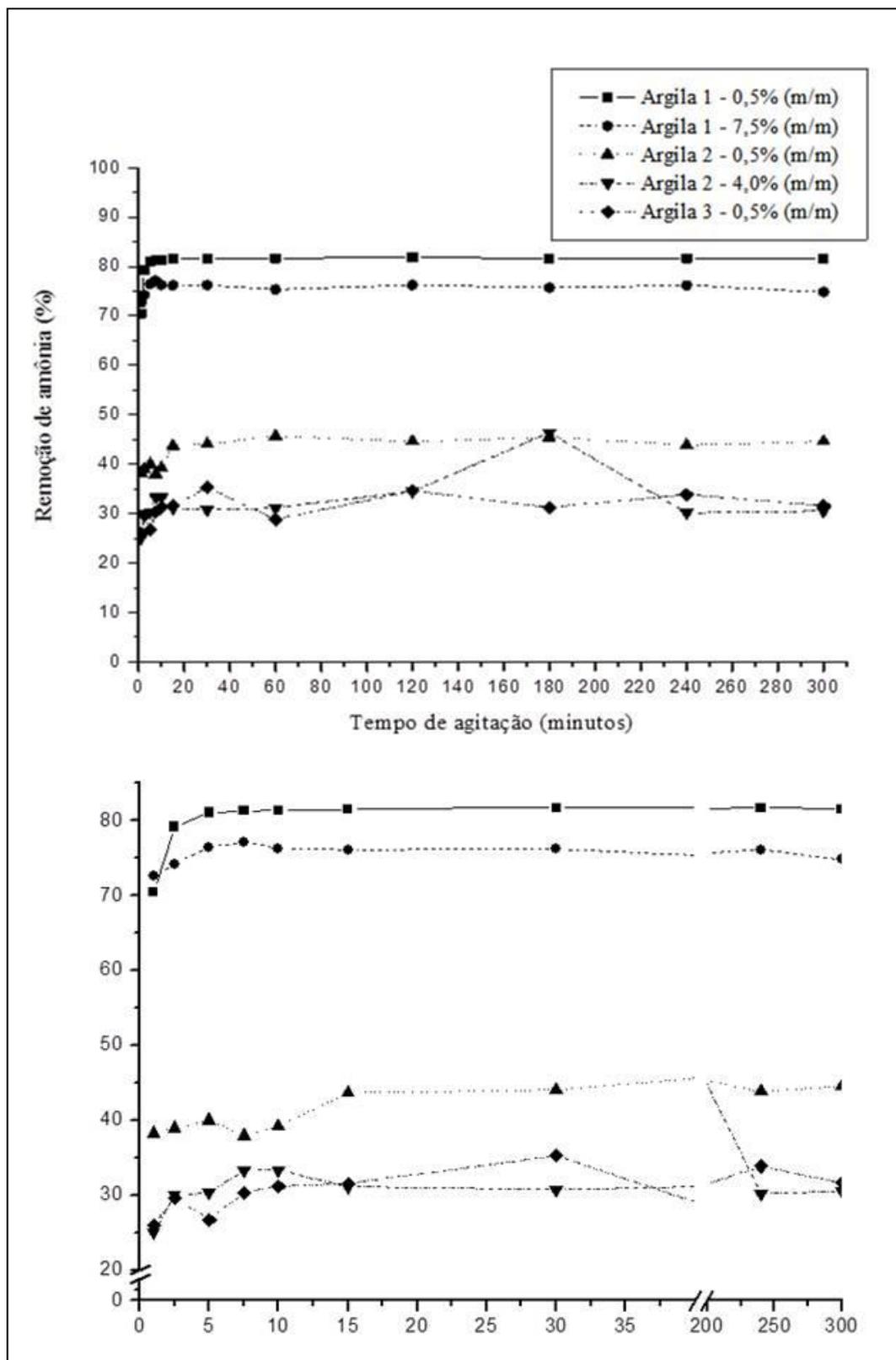


FIGURA 11. Efeito do tempo de agitação (minutos) sobre a eficiência de remoção do amônio do efluente aquícola 5 (concentração inicial de $\text{NH}_4^+ = 0,43 \text{ mg L}^{-1}$).

Comparando os resultados observados nos efluentes aquícolas 1, 2 e 5 (Figuras 7, 8 e 11) a argila 1 com 0,50% (m/m) se destacou na eficiência de remoção. Considerando a pequena quantidade utilizada e conseqüentemente um menor valor para a aquisição do argilomineral é mais viável utilizar esta dosagem.

Segundo Higarashi *et al* (2008) [12] a seqüência de seletividade da clinoptilolita para diferentes cátions é $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Assim, de acordo com dados da literatura, a troca de NH_4^+ em clinoptilolita é fortemente afetada pela presença de K^+ , com redução de cerca de 32,00% na capacidade de troca de zeólitas com partículas de 0,5-2,0 mm, em experimentos utilizando efluente sintético contendo quantidades equivalentes de $NH_4^+ : K^+$ (1:1) [39].

Segundo Sarioglu (2005) [40] a seqüência de seletividade das zeólitas em geral para diferentes cátions: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$. Já de acordo com Dontsova *et al* (2005) [41] a ordem de seletividade da bentonita para os diferentes cátions é $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$. Observando os dados acima, detectamos que a ordem de seletividade dos cátions são semelhantes para as zeólitas e argilas bentonitas.

A remoção dos íons amônio em efluente real foi afetada pela presença de outros cátions em solução. Isso explica o decréscimo de eficiência de remoção de amônia pela argila 1 no efluente aquícola 4 que foi proveniente de um tanque onde era realizada a adubação da água, dessa forma apresentava maiores teores de cátions (Figura 10).

Dryden & Weatherley [42] trabalhando com efluentes aquícolas com concentração inicial de NH_4^+ de 1,00 e 5,00 mg L⁻¹, utilizando argila clinoptilolita *in natura*, com adição de 1,00% (m/m), obteve remoção de 98,00% e 92,00% respectivamente. No presente experimento, em efluente aquícola com concentração inicial de NH_4^+ de 0,84 mg L⁻¹, com adição de 0,50% (m/m) de argila seca, obteve-se remoção da amônia de 94,00%.

Neste trabalho foi determinado que a melhor dosagem em termos de eficiência de remoção do íon amônio para cada adsorvente, que na argila 1 a dosagem foi 7,50% (97,84% de remoção), na argila 2 a dosagem de 4,00% (94,02% de remoção), e na argila 3 a dosagem de 0,50% (87,55% de remoção). A dosagem do adsorvente a se utilizar deve ser fundamentada na concentração de inicial de íons amônio no efluente em questão. O tempo de agitação dos efluentes aquícolas com as esmectitas, no intervalo de 1 minuto à 3 horas, não provocou nenhum aumento na adsorção.

É estratégico para os países detentores de reservas de argilas, fomentar a criação de parcerias de pesquisa entre os setores acadêmico e industrial para o desenvolvimento de novas

tecnologias de obtenção de produtos formulados com argilas, visando à agregação de valor a esse importante recurso natural.

4. CONCLUSÃO

A argila 1 apresenta maior potencial para a confecção de um filtro químico, podendo remover 97,84% do NH_4^+ de um efluente com concentração inicial de 20 mg L^{-1} , sem alterar significativamente o pH do efluente. No efluente aquícola com concentração inicial de $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ de íons amônio, a argila 1 com a dosagem de 0,50% (m/m) se destacou removendo 93,00% dos íon amônio.

5. REFERÊNCIAS

1. FAO (2010) Food and agriculture organization of the united nations. *The state of world fisheries and aquaculture*; <<http://www.fao.org/fi/website>> Acesso em: 20 jun. 2012.
2. FERREIRA D and GIL BARCELLOS LJ (2008) Enfoque combinado entre as boas práticas de manejo e as medidas mitigadoras de estresse na piscicultura; *Bol. Inst. Pesca*, 4: 601 – 611.
3. AMÉRICO JHP, TORRES NH, MACHADO AA and CARVALHO SL (2013) Piscicultura em tanques-rede: impactos e consequências na qualidade da água *Rev Cient ANAP Brasil*, 6(7): 137-150.
4. KUBITZA F (2003) *Qualidade da água na produção de peixes*. 3ª ed. Ver. CIP – USP, Brasil.
5. LAZZARI R and BALDISSEROTTO B (2008) Nitrogen and phosphorus waste in fish farming. *Bol. Inst. Pesca*, 34(4):591-600.
6. CAVERO BAS, PEREIRA-FILHO M and BORDINHON AM et al. (2004) Tolerância de juvenis de pirarucu ao aumento da concentração de amônia em ambiente confinado. *Pesq. agropec. bras.*, 39(5):513-516
7. BOYD CE (2003) Guidelines for aquaculture effluent management at the farm-level. *Aquaculture*, 226: 101-112.
8. TRUSSEL RP (1972) The percent un-ionized ammonia in aqueous ammonia solutions at different pH level and temperatures. *J. Fish. Res. Board Can*, 29:10.
9. KUBITZA F (2006) Sistemas de recirculação: sistemas fechados com tratamento e reuso da água. *Panorama da Aqüicultura*, Rio de Janeiro, Brasil 16(95):15-22.

10. AIROLDI CA (2008) Relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Quím. Nova*, 31: 144-153.
11. PEREIRA PHF and SILVA MLCP (2009) Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. *Quím. Nova*, 32(1):7-11
12. HIGARASHI MM, KUNZ A and MATTEI RM (2008) Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados; *Quím Nova*, 31(5):1156-1160.
13. DAL BOSCO SM, VIGNADO C and CARVALHO WA (2006) Adsorção de MN(II) e CD(II) por argilas *in natura* e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio *Geochem. Brasil*, 20(3):219-232
14. SILVA ARV and FERREIRA HC (2008) Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; *Rev Eletrônica Mater Processos* 3(3):01-11.
15. TEIXEIRA-NETO E and TEIXEIRA-NETO AA (2009) Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quím Nova*, 32(3):809-817.
16. HERRERA NN, PUTAUX JL and LAMI EB (2006) Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation exchanged Laponite clay platelets. *Progress in Solid St. Chem.*, 34:121-137.
17. VIOTTI GCA (2006) *Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina B₁ e fumonisina B₁*. PhD Dissertation, University Federal of Santa Catarina.
18. AMORIM LV, VIANA JD, FARIAS KV, BARBOSA MIR and FERREIRA HC (2006) Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista. *Matéria* 11: 30-40.
19. SILVA MVC (2011) Caracterização reológica da argila bentonítica derivada do intemperismo de basaltos – Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, sul do Maranhão. *Relatório técnico – científico*, Universidade Federal do Pará, 20p.
20. SILVA ARV and FERREIRA HC (2008) Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Rev Eletrônica Mater Processos* 3(2):26-35.
21. VIEIRA CMF, MONTEIRO SN and DUAILIBI J (2005) Considerações sobre o uso da granulometria como parâmetro de controle de uma argila sedimentar. *Cer. Ind.* 10:23-26.
22. GUERRA DL, AIROLDI C, LEMOS VP, ANGÉLICA RS and VIANA RR (2008) Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico- químicos de adsorção e termodinâmica do processo. *Quím Nova* 31(2): 353-359.

23. MACÊDO JAB (2003) *Métodos Laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas*. 2ª ed. CRQ, Belo Horizonte, MG, Brasil, 79p.
24. APHA - American Public Health Association (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. Washington.
25. TEIXEIRA VG, COUTINHO FMB, GOMES AS (2001) Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím Nova*, 24:808-818.
26. AOAC - Association of Official Analytical Chemists International (2000) *Official Methods of Analysis of AOAC International*, 17th ed., AOAC: Washington.
27. STATSOFT, INC. (2004) *STATISTICA* (data analysis software system), version 7. www.statsoft.com.
28. SANTOS PS (1975) *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras: Fundamentos*. 1:340 p.
29. SANTOS OS (1992) *Ciência e tecnologia de argilas*. Editora Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, 3(2):408p.
30. GUERRA DL, LEMOS VP, ANGÉLICA RS and AIROLDI C (2006) Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. *Cerâmica*, 52: 200-206.
31. PAIVA LB, MORALES AR and VALENZUELA DIAZ FR (2008) Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42:8-24.
32. SIGUÍN D, FERREIRA S, FROUFE L and GARCÍA F (1994) Smectites: the relationship between their properties and isomorphous substitution. *Journal Mater. Science*, 29:4379–4384.
33. DÍAZ FRV and SANTOS PS (2001) Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quím Nova*, 24(3):345-353.
34. MURRAY HH (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 207-221, 2000.
35. GUO X, ZENG LE L, LI X and PARK HS (2008) Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. *Journal Hazard. Mater.*, 151(1):125–133.
36. JIMENEZ RS, DAL BOSCO SM and CARVALHO WA (2004) Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Quim Nova*, 27(5):734-738.
37. ALSHAMERI A et al (2013) An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *J Twain Inst Chem Eng*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.008>

38. EMERSON K, RUSSO R, LUND R and THURSTON R (1975) Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature. *J.Fish. Res. Board of Canada*, 32: 2379-2383.
39. FARKAS A, ROZIC M and BARBARIC-MIKOCEVIC Z (2005) Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal. Hazard. Mater.*, 117(1):25-33.
40. SARIOGLU M (2005) Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separat. Purificat. Tech.*, 41:1-11.
41. DONTSOVA KM, NORTON D and JOHNSTON CT (2005) Calcium and Magnesium Effects on Ammonia Adsorption by Soil. *Soil Sci Soc Am J*, 69:1225–1232.
42. DRYDEN HT and WEATHERLEY LR (1988) Aquaculture Water Treatment by Ion Exchange: Continuous Ammonium Ion Removal with Clinoptilolite; *Rev. Aquac. Eng.*, 8:109-126.

**II - Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de
Rhamdia quelen sob a influência de diferentes temperaturas**

Elaborado e formatado conforme as normas para publicação científica, a ser submetida no periódico *Fisheries and Aquaculture Journal*. Disponível em: <http://astonjournals.com/index.html>.

Aplicação de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas

Izabel Volkweis ZADINELO^{1*}; Tais Correia dos SANTOS²; Helton José ALVES³; Lilian Dena dos SANTOS⁴

¹ Mestre em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável – Universidade Federal do Paraná (UFPR), Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, CEP 85950-000, Palotina, Paraná, Brasil.

* izabelzadine@gmail.com, +55 44 9934-1876

² Graduanda do Curso Superior de Tecnologia em Aquicultura, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil. tah.lins@gmail.com

³ Professor Doutor do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil. helton.alves@ufpr.br

⁴ Professora do Programa de Pós-graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável (PGADS - UFPR); Laboratório de Nutrição de Organismos Aquáticos e Qualidade de Água, Curso Superior de Tecnologia em Aquicultura, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brazil; liliandena@gmail.com

RESUMO: O objetivo do estudo foi avaliar o uso de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas. Foram utilizados 80 indivíduos de jundiá distribuídos em quatro blocos experimentais, com quatro repetições cada, onde os tratamentos foram: sem o uso de argila na temperatura de 30°C (A); com o uso de argila na temperatura de 30°C (B); sem o uso de argila na temperatura de 23°C (C) e com o uso de argila na temperatura de 23°C (D); Foram avaliados os parâmetros de qualidade da água, temperatura, oxigênio dissolvido, amônia e nitrito, alcalinidade total, dureza e pH. Ao final do experimento os peixes foram individualmente avaliados quanto aos comprimentos totais e padrão, dos pesos totais e dos pesos de fígados. Não foram verificadas diferenças estatísticas ($p > 0,05$) entre as médias do período experimental dos tratamentos quanto ao oxigênio dissolvido, dureza total, alcalinidade total e pH. Foi verificado o aumento da dureza nos tratamentos B e D, devido à adição da argila como adsorvente. Já a alcalinidade no final do período experimental foi maior nos tratamentos com a temperatura mais alta. Foi observado o aumento dos teores de nitrito na água durante o avanço do cultivo experimental. A argila não diminuiu constantemente as concentrações de amônia, mesmo que por um período tenha ocorrido a formação de compostos organominerais, diminuindo a disponibilidade de amônia para o processo de nitrificação em condições ideais de temperatura para as bactérias. Não foram observados efeitos dos tratamentos sobre o peso final, comprimento total e padrão e índice hepatossômico ($p > 0,05$), entretanto a sobrevivência foi afetada pela temperatura e adição de argila na água de cultivo. As dosagens de argila adicionadas não foram suficientes para adsorver toda a amônia presente no cultivo. Recomenda-se utilizar maiores dosagens de argila nas águas de cultivo e desenvolver novas tecnologias de aplicação da argila.

Palavras-chaves: adsorção, bentonita, efluente aquícola.

Application of smectite clay as an adsorbent of ammonia in the *Rhamdia quelen* farming water under the influence of different temperatures

ABSTRACT: The objective of the study was to evaluate the use of smectite clay as adsorbent of ammonia in the *Rhamdia quelen* farming under the influence of different water temperatures. Eighty individuals silver catfishes distributed in four experimental blocks, with four replications, which treatments were: without the use of clay at temperature of 30°C (A); using clay at temperature of 30°C (B); without the use of clay at temperature of 23°C (C) with the use of clay at temperature of 23°C (D). Parameters of water quality, temperature, dissolved oxygen, ammonia and nitrite, total alkalinity, hardness and pH were evaluated. At the end of the experiment the fish were individually evaluated for total and standard lengths, total weights and the weights of livers. No statistical differences ($p>0.05$) between the means of the experimental period of treatments for dissolved oxygen, total hardness, total alkalinity and pH were checked. The hardness increase in treatment B and D due to the addition of the clay as an adsorbent was found. Since the alkalinity at the end of the experimental period was higher in treatment at higher temperature. The increased levels of nitrite in water during the advancement of the experimental fish farming was observed. Clay not constantly decreased ammonia concentrations, even for a period have occurred to the formation of organo-mineral compounds, reducing the availability of ammonia for nitrification in optimum temperature for bacteria. No effects of treatments on body weight, total length and standard and hepatosomatic index ($p>0.05$), but survival was affected by the temperature and the clay addition were observed. Dosages of added clay were not sufficient to adsorb all the ammonia present in fish farming. It is recommended to use higher dosages of clay in the waters of growing and developing new technology for clay application.

Keywords: adsorption, aquaculture effluent, bentonite.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da aquicultura trouxe consigo o aumento nos impactos ambientais e para que seja possível conciliar o aumento da produção com um cultivo sustentável é necessário que se faça uso de tecnologias de produção. Dentre estas, encontra-se a técnica dos sistemas de recirculação de água que são caracterizados pela reutilização da água de cultivo depois de um tratamento, por meio de filtros. Através de sistemas de cultivo com uso de recirculação de água é possível produzir organismos aquáticos com liberação mínima de efluentes e utilizando-se apenas a reposição da quantidade de água que se perde por evaporação, que corresponde a aproximadamente 5% do volume total por dia [1].

Os sistemas fechados, ou de recirculação são usuais em diversos países em que a aquicultura é bastante desenvolvida, tais como Israel e Japão. Acredita-se que os custos de

implantação e o difícil manejo sanitário sejam as principais razões para que as pesquisas sobre esse assunto sejam ainda limitadas no Brasil [2]

As razões para iniciar a reutilização da água decorreram da falta de água, controle da poluição, riscos à saúde e prováveis ganhos econômicos. Quando é feita a recirculação de água nos meios de cultivo, o oxigênio frequentemente é principal fator limitante dos parâmetros de qualidade da água. No entanto, as concentrações de oxigênio podem ser facilmente restauradas com a utilização de aeração ou oxigenação [3].

Devem-se controlar também as concentrações de metabólitos, como nitrogênio amoniacal total (NH_3 e NH_4^+), matéria orgânica suspensa e dissolvida e dióxido de carbono. Como NH_3 é tóxica em níveis relativamente baixos, a eliminação de nitrogênio amoniacal total é um dos principais objetivos na elaboração e exploração de um sistema de recirculação da aquicultura [3]. Em sistemas de cultivo com altas densidades, a concentração de NH_3 pode aumentar causando redução no crescimento ou até mesmo alta mortalidade [4].

O processo de adsorção é usado em especial no tratamento de água e torna-se viável quando são utilizados adsorventes de baixo custo. A adsorção é um processo bastante eficiente para remover amônia do meio aquoso, e alguns minerais naturais abundantes e de baixo custo, como 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, chorume de aterros sanitários, efluentes de laticínios e dejetos suínos [5].

As esmectitas são constituídas por argilominerais da série montmorilonita-beidelita. A montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, sendo formada por partículas de tamanhos que podem variar entre 0,1 a 2,0 μm de diâmetro e, que adquirem formato de placas ou lâminas [6]. Estas argilas são pertencentes ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas (lâminas) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas [7].

As argilas esmectitas exibem uma alta capacidade de troca de cátions, ou seja, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas [7], permitindo que este material seja utilizado no tratamento de água, como adsorvedor de íons amônio. De acordo com Dontsova et al [8] a ordem de

seletividade da bentonita para os diferentes cátions é $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Al^{3+}$. Sendo que tanto a bentonita sódica, quanto a bentonita cálcica tem maior afinidade pelo íon amônio, permitindo que ocorra a troca.

O jundiá (*Rhamdia quelen*) é uma espécie importante na piscicultura da região Sul do Brasil, pois, além de ser um peixe de fácil manejo, rápido crescimento e que se adapta bem às dietas elaboradas e variações do ambiente [9, 10], é considerado promissor para a criação intensiva, tendo boa aceitação pelos consumidores e maior valor comercial [11, 12]. Possui hábito alimentar onívoro, e na fase de alevinos, a exigência na dieta em relação à proteína bruta esta entre 33% e 37%, proporcionando melhor crescimento [13].

Na piscicultura intensiva, a principal fonte de compostos nitrogenados incorporados à água é a alimentação. No início das criações, quando a biomassa é ainda pequena, observam-se baixos níveis de amônia – compostos resultantes do catabolismo das proteínas, que aumentam proporcionalmente ao aumento da quantidade de alimento fornecido e da biomassa [14], sendo que essa situação pode ser agravada pelos elevados níveis de proteína das rações [15].

O objetivo do presente estudo foi avaliar a eficiência do uso de argila esmectita como adsorvente de amônia na água de cultivo de *Rhamdia quelen* sob a influência de diferentes temperaturas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Laboratório de Qualidade de Água da Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, no período de 02 de abril à 02 de maio de 2014. Foram utilizados quatro blocos experimentais (quatro tratamentos), cada um realizado em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições cada.

Os tratamentos foram:

A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C;

B: com o uso de argila na temperatura de 30°C;

C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e

D: com o uso de argila na temperatura de 23°C;

Cada bloco experimental foi realizado em sistema de recirculação de água (SRA), constituído de quatro tanques retangulares (repetições) com volume útil de oito litros cada. Os

tanques foram mantidos cobertos para evitar a perda dos animais, com tela de um milímetro entre nós. Por um sistema de escoamento comum em cada bloco, à água era direcionada para um tanque, com sistema de aquecimento e termostato (conforme o tratamento do bloco), de onde a água era bombeada novamente para os tanques.

Para o experimento foram utilizados 80 juvenis de jundiá com peso médio inicial de $9,25 \pm 0,11$ g, adquiridos de uma piscicultura comercial do município de Palotina, Paraná. Os peixes foram alimentados duas vezes ao dia, as 10:00h e as 17:00h, com ração comercial extrusada, para a fase de crescimento, com 35% de proteína bruta e três milímetros de diâmetro, (Produto Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, sob N° 08966.000), (cuja composição química na matéria natural da ração encontra-se na Tabela 1), até saciedade aparente.

TABELA 1. Composição química da ração (matéria natural)

Nutrientes	%
Extrato etéreo	4,0
Fibra bruta	5,0
Matéria mineral	10,0
Proteína bruta	35,0
Umidade	13,0

Níveis de garantia por quilograma do produto: Ácido fólico: 2,4 mg; Ácido pantotênico: 20,0 mg; B.H.T.: 100,0 mg; Biotina: 0,5 mg; Cálcio: 30,0 mg; Cobalto: 2,0 mg; Cobre: 5,0 mg; Colina: 400,0 mg; Ferro: 75,0 mg; Fósforo: 8000,0 mg; Iodo: 0,7 mg; Manganês: 12,0 mg; Niacina: 40 mg; Selênio: 0,5 mg; Sódio: 250,0 mg; Vitamina A: 5000,0 UI; Vitamina B1: 4,5 mg; Vitamina B12: 15,0 mcg; Vitamina B2: 7,0 mg; Vitamina B6: 7,4 mg; Vitamina C: 400,0 mg; Vitamina D3: 1800,0 UI; Vitamina E: 35,0 UI; Vitamina K3: 2,4 mg; Zinco: 50,0 mg;

Diariamente foram avaliados os parâmetros de qualidade da água, temperatura, oxigênio dissolvido, amônia e nitrito. Semanalmente foram mensuradas a alcalinidade total, dureza e pH.

A amônia foi determinada segundo Koroleff [16], neste método a amônia reage com o fenol e hipoclorito de sódio em uma solução alcalina para formar uma solução de cor azul. A reação é catalisada pelo nitroprussiato de sódio. A absorbância resultante é proporcional à amônia presente e é medida espectrofotometricamente a 630 nm. Uma vez formada, a cor azul de indofenol é estável por cerca de 30 horas desde que o frasco esteja vedado.

O nitrito foi determinado segundo Baumgarten [17], no método para determinação do nitrito os procedimentos espectrofotométricos (530nm) são baseados na reação de Griess, na qual o nitrito reage com a sulfanilamida em meio ácido. O diazo, composto formado reage

com o cloridrato de N-(1-naftil)etilenodiamina, gerando um composto de coloração vermelha intensa. A reação é controlada pelo tempo, e o produto deve ser determinado entre 10 min e 2 h após a mistura dos reagentes.

A temperatura e oxigênio dissolvido foram obtidos por meio do medidor de oxigênio dissolvido LUTRON DO-5519[®]. Alcalinidade total e dureza foram determinadas por titulação segundo Macêdo [18]. O pH foi determinado por meio de pHmetro de bancada digital TECNOPON mPA 210[®].

A argila utilizada no presente experimento foi obtida de uma jazida do estado de São Paulo, e utilizada *in natura*, cuja composição química encontra-se na Tabela 2. Apresenta área superficial específica de 44,2 m² g⁻¹, e foi adicionada diretamente (à lanço) aos sistemas de criação somente após a elevação da amônia na água de cultivo.

TABELA 2: Composição química da argila.

Composição (%)	Argila
SiO₂	66,26
Al₂O₃	16,21
Fe₂O₃	1,24
CaO	1,96
MgO	4,91
TiO₂	0,19
Na₂O	1,39
K₂O	0,32
Perda ao fogo	5,25
SiO₂/Al₂O₃	4,09

Ao final do experimento os peixes foram mantidos em jejum por 24 horas e após foram insensibilizados com gelo durante cinco minutos e, em seguida, foram medidos e pesados individualmente para obtenção dos comprimentos total e padrão, do peso total e do peso de fígado, para posterior cálculo dos índices hepatossomático. O índice hepatossomático (IHS) foi obtido pela seguinte equação - IHS (%): (peso do fígado/peso do peixe) x 100.

Os dados obtidos ao final do experimento para os parâmetros de qualidade de água (oxigênio dissolvido, temperatura, dureza, alcalinidade e pH), e desempenho dos peixes (peso total, comprimento total, comprimento padrão, IHS, e sobrevivência), foram submetidos à análise de variância em nível de 5% de probabilidade e em caso de diferenças, as médias foram comparadas pelo Teste de Tukey através do programa estatístico SAEG (Sistema de Análise Estatística e Genética) [19].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade da água afeta cronologicamente e morfológicamente o desenvolvimento dos organismos aquáticos. Água de qualidade ruim pode propiciar maior suscetibilidade a doenças e parasitas, nos diferentes estágios de desenvolvimento, ou mesmo levar a morte. A qualidade de água exigida para o cultivo varia com a espécie e com a fase da vida [20], pois os limites de tolerância dependem da espécie cultivada [21]. Na Tabela 3 estão os resultados médios dos parâmetros de qualidade de água no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C).

TABELA 3. Médias \pm desvio padrão dos parâmetros de qualidade de água de todo o período de cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C)

Tratamentos	Dureza (mg L ⁻¹)	Alcalinidade (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	pH
A	47,25 \pm 10,19 ^a	22,25 \pm 11,58 ^a	29,44 \pm 0,65 ^a	5,66 \pm 0,58 ^a	7,38 \pm 0,58 ^a
B	64,64 \pm 21,66 ^a	28,95 \pm 6,44 ^a	29,45 \pm 0,56 ^a	5,65 \pm 0,38 ^a	7,50 \pm 0,45 ^a
C	44,67 \pm 6,97 ^a	25,34 \pm 9,46 ^a	23,16 \pm 1,32 ^b	5,60 \pm 0,29 ^a	7,39 \pm 0,37 ^a
D	61,78 \pm 31,71 ^a	26,18 \pm 6,63 ^a	23,14 \pm 1,46 ^b	5,60 \pm 0,19 ^a	7,48 \pm 0,34 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C;

Não foram verificadas diferenças estatísticas quanto oxigênio dissolvido entre os tratamentos ($p>0,05$). As concentrações de oxigênio dissolvido nas águas de cultivo de todos os tratamentos permaneceram acima 5,6 mg L⁻¹, estando de acordo com o estudo realizado por Maffezzolli & Nuñez [22], onde foi avaliado o crescimento de alevinos de jundiá, (*Rhamdia quelen*), em 5 concentrações de oxigênio dissolvido: 1,3 (T1), 2,4 (T2), 3,7 (T3), 5,4 (T4) e 7,5 mg O₂ L⁻¹ (T5), e apontaram como sendo a concentração mínima de 5,4 mg L⁻¹ a que proporcionou os melhores efeitos sobre o desenvolvimento do jundiá.

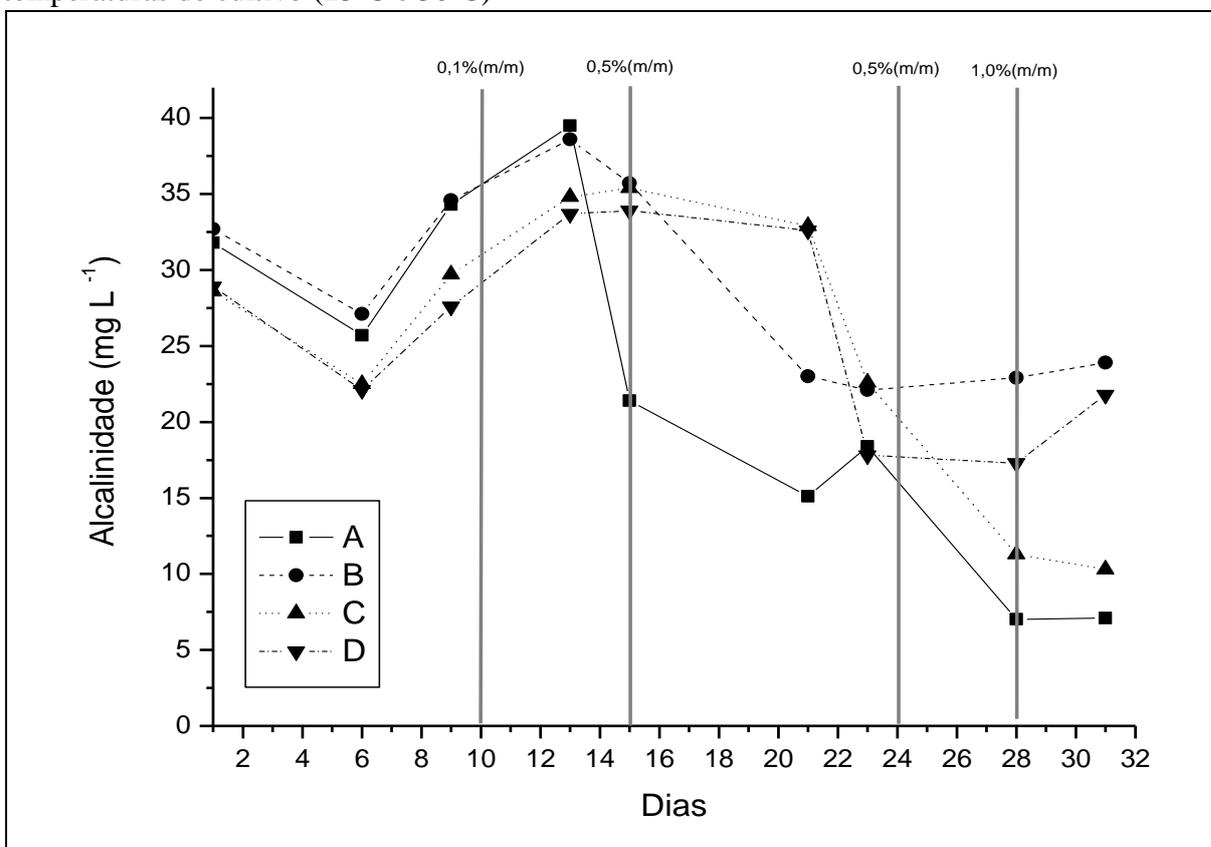
A adição da argila na água de cultivo não interferiu ($p>0,05$) nos valores de pH. Segundo Lopes et al [23], o pH da água é um importante fator para assegurar uma boa produção de peixes. A faixa de pH de 6,5 a 9,0 é usualmente sugerida para a criação de peixes, mas a faixa ótima pode diferir para diferentes espécies. Os valores obtidos para o pH da água no presente cultivo estão dentro dos limites aceitáveis para a criação de peixes.

A alcalinidade total no final do período experimental foi maior nos tratamentos com

adição da argila como adsorvente, que em sua composição *in natura* continha OH^- (B e D, Figura 1). No presente estudo também foi verificado o aumento da dureza total nos tratamentos B e D após a adição da argila, a qual disponibilizou cálcio e magnésio na água (Figura 2).

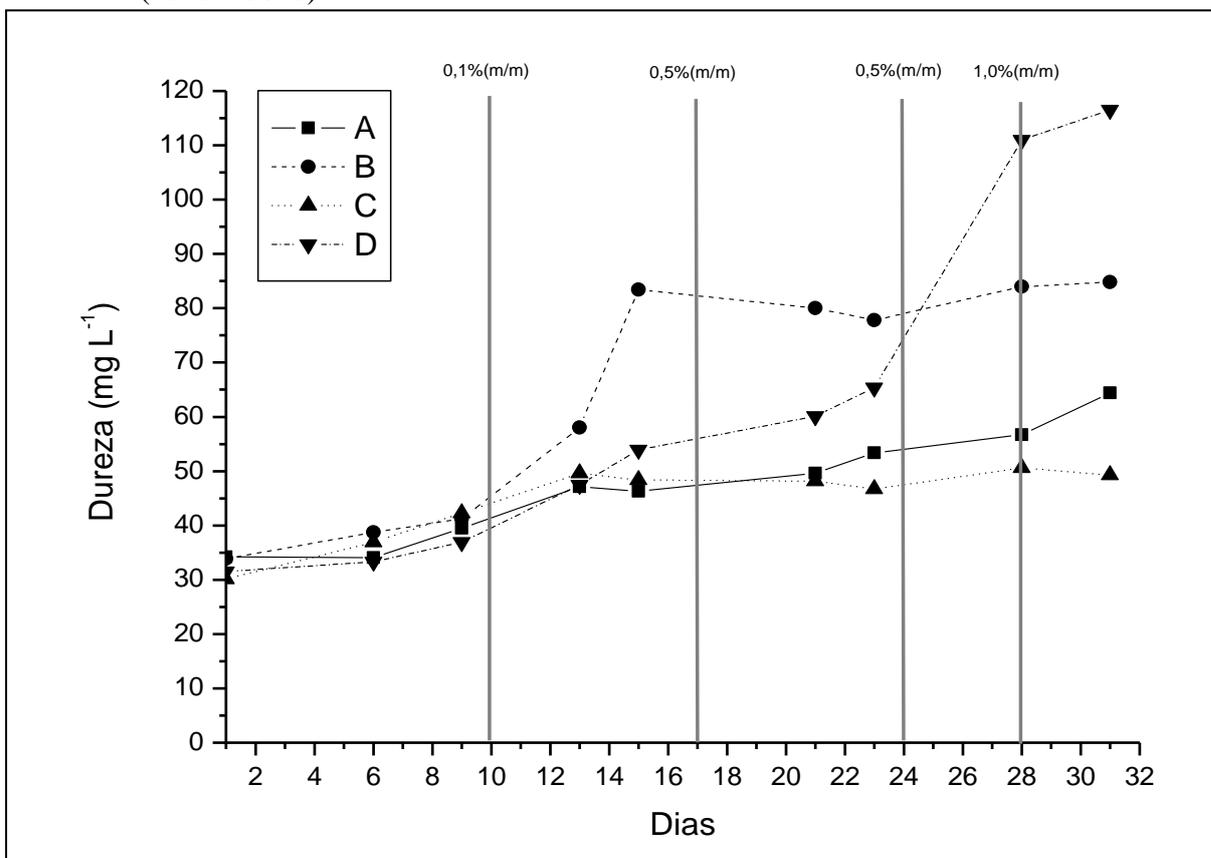
Águas com alcalinidade menor que 20 mg L^{-1} apresentam baixo poder tamponante, estando sujeitas a grandes variações diárias de pH. Normalmente a dureza e a alcalinidade total são equivalentes, mas existem águas com baixo teor de dureza e alto teor de alcalinidade e águas com alto teor de dureza e baixo teor de alcalinidade [24]. Para o cultivo de peixes, a dureza deve permanecer entre 20 e 75 mg L^{-1} e a alcalinidade, entre 20 e 300 mg L^{-1} [25, 26]. Os valores médios de alcalinidade e dureza durante o período experimental (Tabela 3) estavam de acordo com os recomendados na literatura citada, e não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$), porém nos tratamentos sem a adição da argila (A e C) a alcalinidade apresentou valores abaixo do recomendado na literatura, após o 23º dia de cultivo.

FIGURA 1. Comportamento da alcalinidade total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C)



* A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C ; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C ; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C .

FIGURA 2. Comportamento da dureza total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C).



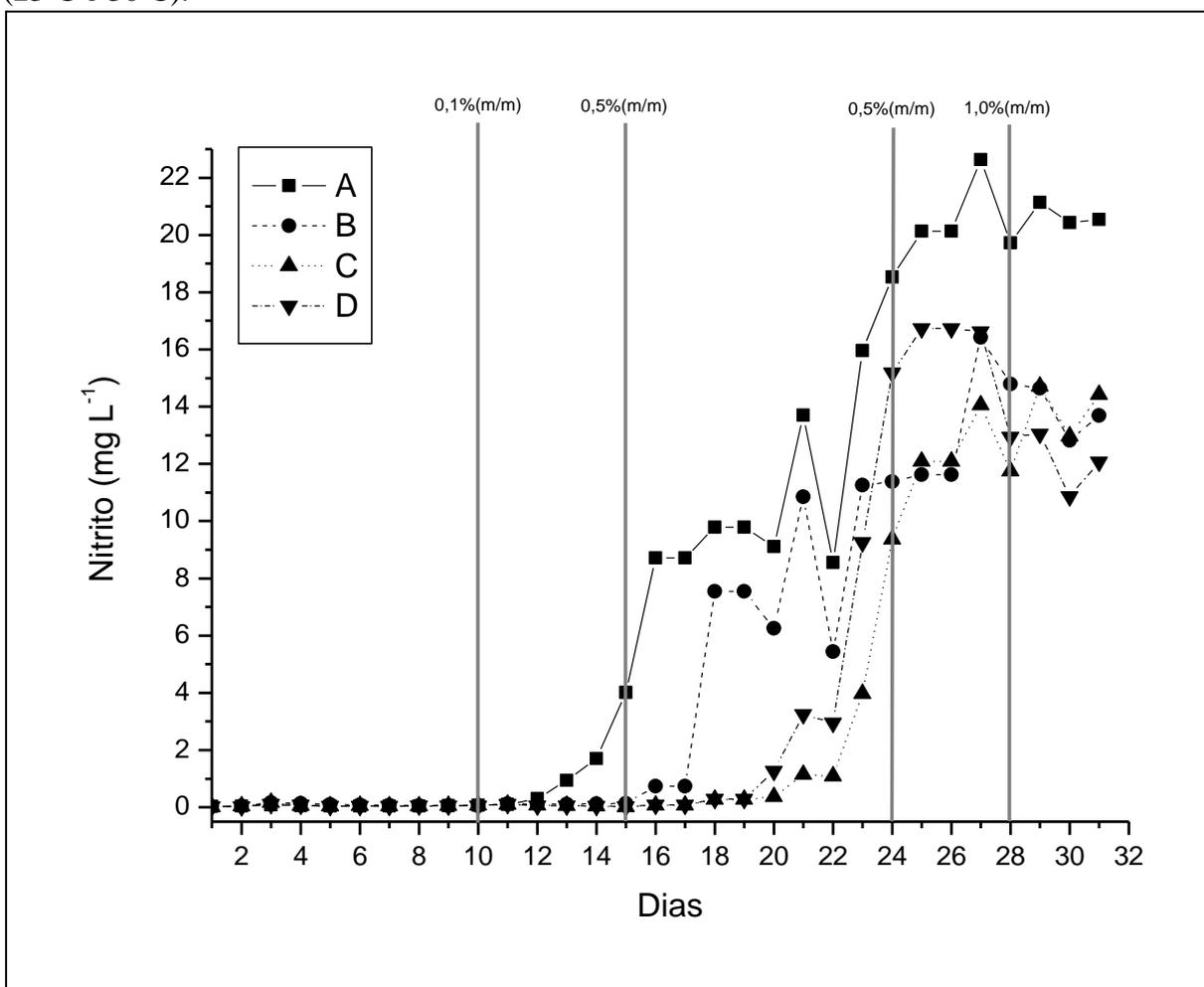
* A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C;

Foi observado o aumento dos teores de nitrito na água durante o avanço do cultivo experimental (Figura 3). Os maiores teores foram observados a partir do 15º dia, no tratamento A, sem adição de argila e onde a temperatura se encontrava mais alta.

Nos solos dos viveiros de criação de peixes, são naturalmente encontradas argilas que participam na formação de complexos organo-minerais insolúveis, que podem resultar em proteção da matéria orgânica ao ataque microbiano diminuindo a mineralização de nitrogênio [27]. Isto foi observado no presente experimento onde o processo de nitrificação foi significativamente maior no tratamento A (sem argila, na temperatura de 30 °C) a partir do 13º dia de cultivo, decorrente do acúmulo de matéria orgânica, sendo observados maiores níveis de nitrito, considerando que a temperatura estava na faixa ideal (25 e 35 °C) para o crescimento das bactérias nitrificantes, *Nitrosomonas sp.* e *Nitrobacter sp.*, citada por Kubitzka [28]. Já no tratamento B, com a presença da argila, parte da amônia foi adsorvida, formando

complexos organo-minerais, impedindo que a mesma estivesse disponível para a ação das bactérias nitrificantes, mantendo a concentração de nitrito abaixo do que foi observado no tratamento A, sob as mesmas condições de cultivo.

FIGURA 3. Comportamento do nitrito durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C).



* A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C;

O nitrito é considerado um poluente importante nos sistemas aquáticos [29]. É um produto intermediário na oxidação biológica da amônia a nitrato, e pode atingir concentrações elevadas quando ocorre poluição orgânica [30]. O nitrito é muito tóxico para os peixes, pois combina-se à hemoglobina do sangue originando a metahemoglobina, a qual não consegue transportar o oxigênio, resultando em hipóxia tecidual [31]. Também provoca alterações hepáticas, e tem efeito vasodilatador [32] podendo levar à morte do peixe [33].

Algumas espécies expostas a concentrações de nitrito não morrem, mas apresentam sintomas de estresse e aumento da susceptibilidade às enfermidades bacterianas, o que pode levar a redução no crescimento e ganho de peso [34].

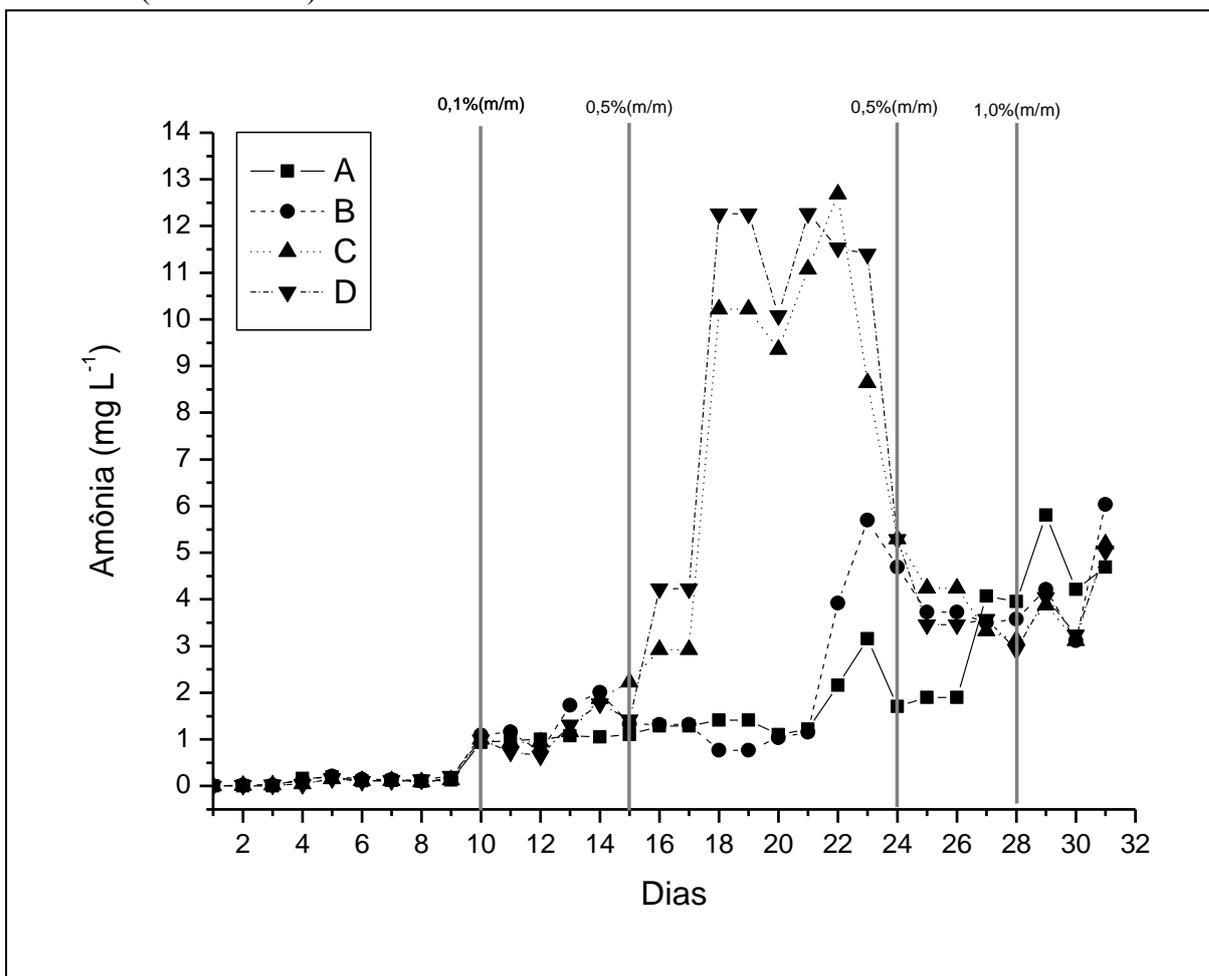
Sabe-se que a presença de alguns íons comuns no meio aquático como o cloreto e o sódio têm forte efeito na diminuição da toxidez do nitrito. O Cl^- em altas concentrações ocupa o transportador (competindo pelo mesmo sítio de ligação que o NO_2^-) e impede a entrada do nitrito na circulação sanguínea [35, 36]. Como o nitrito e o íon cloreto competem pelo mesmo transportador nas células de cloreto das brânquias [35], nos peixes de água doce expostos ao nitrito ocorre um decréscimo das concentrações de cloreto no plasma [37]. Como o influxo de íons em peixes de água doce pode ser da água, através das brânquias, ou do alimento, via trato digestório [38], o aumento de Cl^- no alimento poderia reduzir o influxo de Cl^- da água, e consequentemente o influxo de nitrito. A presença do sódio na composição da argila também pode diminuir a toxidez do nitrito.

Lima, [39] obteve valores médios de Concentração Letal para 50% da população no período de 96 horas ($\text{CL}_{50-96\text{h}}$) na faixa de 20-24 mg L^{-1} de nitrito para alevinos de jundiá com peso médio de $7,16 \pm 0,27\text{g}$. Portanto, alevinos de jundiá apresentam grande resistência ao nitrito quando comparados a outras espécies, e os valores obtidos no experimento estavam abaixo da $\text{CL}_{50-96\text{h}}$ (Figura 3).

Durante todo o período experimental, foi observada grande variação dos teores de amônia na água, mas em todos os tratamentos foi verificado um incremento desta durante o período experimental (Figura 4) decorrente do acúmulo de matéria orgânica nos tanques de criação. Entre o 16º e o 24º dia de cultivo experimental, foram detectados valores muito superiores de amônia nos tratamentos com temperatura mais baixa (23°C), o que pode ser explicado pelo fato da temperatura estar abaixo da faixa ótima para o crescimento das bactérias nitrificantes, ocasionando uma diminuição no processo de nitrificação.

Em solução aquosa, a amônia encontra-se em equilíbrio entre a forma ionizada (NH_4^+) e não ionizada (NH_3) [40]. A amônia é formada no fígado, e transportada no sangue, sendo excretada através das brânquias sob a forma não ionizada ou sob a forma ionizada por difusão passiva [41]. A difusão do NH_3 e do NH_4^+ para a água depende de um gradiente favorável entre o sangue e a água. A difusão do NH_4^+ , pode também ocorrer através de transporte ativo que permite o NH_4^+ atravessar a membrana, através de canais especializados, bombas sódio-potássio, e de transportadores ($\text{Na}^+/\text{2Cl}^-/\text{K}^+$) [42].

FIGURA 4. Comportamento da amônia total durante o período experimental no cultivo de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C)



* A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C.

Em águas com níveis de pH baixos, o NH_3 é convertido em NH_4^+ , mantendo o gradiente de NH_3 através das brânquias. A acidificação da água próximo das brânquias aumenta a excreção, não só devido aos níveis de pH, mas também devido à excreção associada de H^+ e de dióxido de carbono. Por outro lado, em águas com níveis altos de pH, a conversão de NH_3 em NH_4^+ é inibida, levando a um impedimento de excreção de amônia [43]

Em geral, níveis de amônia tóxica entre 0,06 e 3,1 mg L^{-1} interferem no desenvolvimento e sobrevivência de peixes [44, 45, 46], embora esses valores possam variar de acordo com a idade, espécie e tempo de exposição, para juvenis de jundiá estes níveis são de 0,01 até 1,86 mg L^{-1} [47].

Miron et al [48] e Carneiro et al [49] determinaram a CL_{50-96h} para *R. quelen*. Os primeiros autores determinaram que os níveis de tóxicos de amônia não ionizada (NH_3) $1,45 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7,5, enquanto que o segundo grupo de autores determinou que a $CL_{50-96h} NH_3$ é de $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 8,0. Segundo Miron et al [48] o limite crítico para o crescimento dos peixes é 10% da CL_{50-96h} . Durante o cultivo experimental sob pH 7,5 os valores de amônia tóxica variaram entre 0,00006 a $0,14 \text{ mg L}^{-1}$, na temperatura de 30°C , e de 0,0002 a $0,21 \text{ mg L}^{-1}$, na temperatura de 23°C , e quando comparado com a literatura verificou-se que os tratamentos com a temperatura de 30°C estavam dentro do limite crítico para a espécie, enquanto na temperatura de 23°C foram alcançadas concentrações superiores ao limite crítico, afetando o desenvolvimento e sobrevivência dos peixes.

Adicionalmente, estudos indicam que a associação da amônia a variações de pH, temperatura, aumento de densidade de animais, e do tempo de transporte podem potencializar os efeitos deste composto [49, 50, 51]. Alega-se, contudo, que sais como o cloreto de sódio e sulfato de cálcio são capazes de mitigar os efeitos de estresse causados pela amônia em *R. quelen* [49]. Portanto, a presença do cálcio e sódio na composição da argila (Tabela 2), pode ter suavizado os efeitos da amônia no cultivo de *Rhamdia quelen*.

A capacidade de adsorção não está apenas relacionada com a área superficial e estrutura do poro, mas também com a natureza química dos adsorventes (grupos funcionais na superfície que conferem alta reatividade), adsorvatos e pH das soluções [52]. Outros fatores que podem afetar a adsorção de modo significativo são a granulometria, teor de cinzas, alta resistência mecânica e o processo de ativação a que adsorvente foi submetido [53, 54], viscosidade e temperatura da fase líquida e o tempo de contato do adsorvente com a solução [55]. No presente estudo o pH não diferiu entre os tratamentos, a argila foi utilizada *in natura*, aplicada diretamente nos tanques de cultivo (havendo constantemente contato com a água de cultivo) em sistema de recirculação de água e testou-se a influência da temperatura sobre a adsorção da amônia.

Não foi verificada influência da temperatura sobre a adsorção da amônia, discordando do que é reportado na literatura, em estudos com outros contaminantes da água, advindos de diferentes ramos da indústria. Freitas et al [55] no trabalho de adsorção de ácidos carboxílicos (acético, propiônico e butírico) em carvão ativado, observou um processo espontâneo e exotérmico, onde a quantidade de soluto adsorvido aumenta com a concentração a uma temperatura constante, e diminui com o aumento da temperatura a uma concentração constante.

Aksu e Tezer [56] também observaram o efeito da temperatura na adsorção de corantes têxteis em algas verdes (*Chlorella vulgaris*). Os resultados indicaram que o aumento de temperatura diminui a capacidade de adsorção dos corantes Remazol Vermelho RR e Remazol Amarelo Ouro RNL. Por outro lado, para o corante Remazol Preto B, o aumento de temperatura de 25 para 35°C provoca aumento na capacidade de adsorção, que os autores atribuíram à provável sorção química, além do processo de sorção física. Adicionalmente, eles aumentaram a temperatura para 45 e 55°C, e ocorreram decréscimos da capacidade de adsorção de equilíbrio.

Em sistemas com vários elementos presentes, há um efeito competitivo entre os íons amônio e outros cations, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e a seletividade da zeólita por íons de amônio foram superiores a outros cátions tipicamente presentes em efluentes [57]. No presente estudo, houve competitividade de outros cátions adicionados, advindos da alimentação dos peixes, pelos sítios de troca de íons.

Não foram observados efeitos dos tratamentos ($p>0,05$) sobre o peso final, comprimento total e padrão, índice hepatossomático, entretanto, a sobrevivência foi afetada pela temperatura e adição de argila na água de cultivo de jundiá ($p<0,05$) (Tabela 4).

TABELA 4. Desempenho de juvenis de *Rhamdia quelen* submetidos a diferentes tratamentos: com e sem argila em duas temperaturas de cultivo (23°C e 30°C)

Tratamentos	Peso total	Comprimento total	Comprimento padrão	Índice hepatossomático	Sobrevivência
A	9,96±1,00 ^a	10,68±0,35 ^a	9,08±0,22 ^a	2,00±0,45 ^a	50,00±11,55 ^{ab}
B	11,19±1,51 ^a	10,75±0,52 ^a	9,02±0,25 ^a	1,98±0,64 ^a	75,00±19,14 ^a
C	11,12±0,78 ^a	10,81±0,41 ^a	9,00±0,29 ^a	1,89±0,80 ^a	60,00±28,28 ^{ab}
D	11,72±3,75 ^a	11,08±1,28 ^a	9,33±0,81 ^a	2,66±0,44 ^a	35,00±10,00 ^b

* Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. A: sem o uso de argila na temperatura de 30°C; B: com o uso de argila na temperatura de 30°C; C: sem o uso de argila na temperatura de 23°C e D: com o uso de argila na temperatura de 23°C.

O fígado é o órgão mais comumente afetado por diferentes tipos de contaminantes, por sua importância central no processo de detoxificação de compostos químicos em peixes. Esse processo ocorre através de mecanismos de sequestro, transporte e excreção de contaminantes [58, 59, 60].

Os peixes em geral têm a capacidade de estocar grandes quantidades de glicogênio no fígado, sendo que estas variações energéticas são evidenciadas de maneira significativa no seu peso percebido através da relação hepatossomática [61 - 62]. O índice hepatossomático foi maior no tratamento D, com temperatura de 23°C (Tabela 4).

A maior sobrevivência obtida (75%) foi no tratamento B, com a temperatura de 30°C, com adição da argila na água de cultivo. A argila proporcionou maior turbidez à água fato que pode estar relacionado ao habitat de conforto desta espécie estudada. Segundo Gomes et al [63] *R. quelen* vive em lagos e poços fundos dos rios, preferindo os ambientes de águas mais calmas com fundo de areia e lama, junto às margens e vegetação. Escondem-se entre pedras e troncos apodrecidos, de onde saem à noite, à procura de alimento. Em experimentos com larvas e alevinos dessa espécie em cativeiro, observou-se uma acentuada aversão à luz e busca de locais escuros [64].

As interações sociais resultantes da variação da densidade de estocagem afetam o crescimento dos peixes, podendo causar uma grande mortalidade [65]. Comportamento agressivo e a formação de territórios com estabelecimento de hierarquias dominantes podem contribuir para a diminuição do crescimento. À medida que aumenta a densidade de estocagem, aumenta a frequência de lutas e ameaças para a disputa do território, sendo o gasto metabólico muito elevado [66], o que pode levar a mortalidade devido aos ferimentos. Comportamentos agressivos foram observados no experimento, o que justifica a sobrevivência obtida (Tabela 4).

O crescimento de *Rhamdia quelen* aumenta com o incremento da temperatura. Mas essa espécie pode ser considerada euritérmica, pois os alevinos aclimatados a 31°C suportam temperaturas de 15 a 34°C [63].

Piedras et al [67] avaliou o crescimento de juvenis de jundiá (*Rhamdia quelen*), com peso médio inicial de 25 gramas, criados às temperaturas de 20, 23 e 26°C, durante 33 dias, alimentados uma vez ao dia com ração comercial extrusada, contendo 36% de proteína bruta. Os resultados indicaram que alevinos de jundiá apresentaram melhor desempenho à temperatura de 23,7 °C. Piedras et al [68] avaliou o desempenho de juvenis de catfish (*Ictalurus punctatus*), com peso médio inicial de 26 gramas, submetidos às temperaturas de 20, 23 e 26°C, criados durante 33 dias. Os resultados indicaram que os animais apresentaram melhor desempenho na temperatura de 26°C, com um mínimo de 6,1 mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido. No experimento apesar de não serem verificadas diferenças estatísticas (p>0,05) quanto ao peso total, comprimento total e padrão, foi observado maior crescimento nos tratamentos com a temperatura de 23°C e 30°C, com a adição de argila a água de cultivo.

Os poucos efeitos advindos da adição de argila no presente estudo, podem ter sido causados pela forma de adição da mesma, e ou pela dosagem utilizada ter sido insuficiente,

sendo necessários novos estudos para melhor aplicação da argila no tratamento de efluentes aquícolas.

4. CONCLUSÃO

A utilização da argila nos tanques de criação de peixes não alterou o pH, os níveis de oxigênio dissolvido e o desempenho zootécnico dos *Rhamdia quelen*. A dureza total e alcalinidade total foram maiores ao final do cultivo nos tratamentos com a adição da argila. A presença de argila não diminuiu constantemente as concentrações de amônia, mesmo que por um período tenha ocorrido à formação de compostos organo-minerais, diminuindo a disponibilidade de amônia para o processo de nitrificação em condições ótimas de temperatura para as bactérias. As dosagens de argila adicionadas não foram suficientes para adsorver toda a amônia presente no cultivo.

5. REFERÊNCIAS

1. Crepaldi DV, Teixeira, EA, Faria PMC, Ribeiro, LP, Melo DC, Carvalho D, et al. (2006) Sistemas de produção na piscicultura. *Revista Brasileira Reprodução Animal*, 30(3):86-99.
2. Kubitzka F (2006) Sistemas de recirculação: sistemas fechados com tratamento e reuso da água. *Panorama da Aquicultura*, 16(95):15-22.
3. Eding EH, Kamstra A, Verreth JAJ, Huisman EA, Klapwijk, A (2006) Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: A review. *Aquacultural Engineering*, 34:234–260.
4. Person-Le Ruyet J, Delbard C, Chartois H, Delliou HL (1997) Toxicity of ammonia to turbot juveniles: Effects on survival, growth and food utilization. *Aquatic Living Resource*, 10: 307-314.
5. Higarashi MM, Kunz A, Mattei RM (2008) Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínicos pré-tratados; *Química Nova*, 31(5):1156-1160.
6. Silva ARV, Ferreira HC (2008) Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 3(3):01-11.

7. Teixeira-Neto E, Teixeira-Neto AA (2009) Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32(3):809-817.
8. Dontsova KM, Norton D, Johnston CT (2005) Calcium and Magnesium Effects on Ammonia Adsorption by Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 69:1225–1232.
9. Carneiro PCF, Bendhack F, Mikos J, Schorer M, Filho, PL, Baldisserotto B, et al. (2002) Jundiá: um grande peixe para a região sul. *Panorama da Aqüicultura*, 12(69):41-46.
10. Fracalossi DM, Filho EZ, Meurer S (2002) No rastro das espécies nativas. *Panorama da Aqüicultura*, 12:43-49.
11. Fracalossi DM, Borba MR, Oliveira-Filho R (2007) O mito da onívora do Jundiá. *Panorama da Aqüicultura*, 17(100):36-40.
12. Silva LB, Barcellos, LJG, Quevedo RM, Souza SMG, Kessler AM, Kreutz LC, et al., (2008) Introduction of jundia *Rhamdia quelen* (Quoy & Gaimard) and Nile tilapia *Oreochromis niloticus* (Linnaeus) increases the productivity of carp polyculture in southern Brazil. *Aquaculture Research*, 1:1-10.
13. Meyer G, Fracalossi DM (2004) Protein requirement of jundia fingerlings, *Rhamdia quelen*, at two dietary energy concentrations. *Aquaculture*, 240:331-343.
14. Cavero BAS, Pereira-Filho M; Bordinhon AM; Fonseca FAL; Ituassú DR; Roubach R; Ono EA (2004) Tolerância de juvenis de pirarucu ao aumento da concentração de amônia em ambiente confinado. *Pesquisa Agropecuária brasileira*, 39(5): 513-516.
15. Pereira LPF, Mercante CTJ (2005) A amônia nos sistemas de criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água. uma revisão. *Boletim do Instituto de Pesca*, 31(1):81-88.
16. Koroleff F (1976) Determination of nutrients. pg. 117-181. In: Grasshoff, K. (ed.) *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie Weinheim.
17. Baumgarten MGZ (1996) Manual de análises em oceanografia química. Reo Grande: Ed. Furg, 132p.
18. Macêdo JAB (2003) Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas - 2ª. Edição. Belo Horizonte: CRQ-M.G. 450p.
19. SAEG (2007) Sistema para análises estatísticas. Versão 9.1. Viçosa: UFRV.
20. Zaniboni Filho E (2000) Larvicultura de peixes de água doce. Belo Horizonte. Informe Agropecuário, 21(203): 69 - 77.
21. Sipaubá-Tavares LH (2000) Utilização de biofiltros em sistemas de cultivo de peixes. Informe Agropecuário, 21(203):38-43.

22. Maffezzolli GE, Nuñez APO (2006) Crescimento de alevinos de jundiá, *Rhamdia quelen* (Pisces, Pimelodidae), em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido; Acta Sci. Biol. Sci., 28(1):41-45.
23. Lopes JM, Silva LVF, Baldisserotto B (2001) Survival and growth of silver catfish larvae exposed to different water pH. Aquaculture International, 9:73-80.
24. Wurts WA, Masser MP (2004) Liming ponds for aquaculture. SRAC Publications, 4100: 1-5
25. Sipaúba-Tavares LH (1995) Limnologia aplicada à aqüicultura. Jaboticabal: FUNEP.
26. Albanez JR, Matos AT (2007) Aqüicultura. In: MACEDO, J. A. B. Águas & águas. 3. ed. Belo Horizonte: CRQ - MG.
27. Camargo FA, Gianello C, Vidor C (1997) Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 21:575-579.
28. Kubitz F (1999) Qualidade da água na produção de peixes. Jundiá: Edição do autor, 97 p.
29. Russo RK, Thurston R, Emerson K (1981) Acute toxicity of nitrite to rainbow trout (*Salmo gairdneri*): effects of pH, nitrite species, and anion species. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 38: 387-397.
30. Proença CEM, Bittencourt PRL (1994) Manual de piscicultura tropical. Brasília: Ed. IBAMA.
31. Knudsen PK, Jensen FB (1997) Recovery from nitrite-induced methaemoglobinaemia and potassium balance disturbances in carp. Fish Physiology Biochemistry. 16:1-10.
32. Costa OTF, Ferreira DJS, Mendonca FLP, Fernandes MN (2002) Susceptibility of the Amazonian fish, *Colossoma macropomum* (Serrasalminae), to short-term exposure to nitrite. Aquaculture. 232:627-636.
33. Tomasso JR (1994) Toxicity of nitrogenous wastes to aquaculture animals. Reviews in Fisheries Science. 2(4):291-314.
34. Hanson L, Grizzle J (1985) Nitrite-induced predisposition of channel catfish to bacterial diseases. Fish Culture. 47:98-101.
35. Williams EM, Eddy FB (1986) Chloride uptake in freshwater teleosts and its relationship to nitrite uptake and toxicity. Journal Comparative Physiologic. 156: 867- 872.
36. Harris RR, Coley S (1991) The effect of nitrite on chloride regulation in the crayfish *Pacifastacus leniusculus* Dana (*Crustacea: Decapoda*). Journal Comparative Physiologic, 161: 199-206.

37. Aggergard S, Jensen FB (2001) Cardiovascular changes and physiological response during nitrite exposure in rainbow trout. *Journal Fishiries Biology*, 59: 13-27.
38. Baldisserotto B (2003) Osmoregulatory adaptations of freshwater teleosts. p.179-201 in Kapoor B.G e Val. Org. A.I. Fish adaptations. New Hampshire.
39. Lima RL (2005) Inclusão de sal na ração e a toxicidade do nitrito em alevinos de jundiá; Dissertação (Mestrado) Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS).
40. Walsh PJ, Mommsen TP (2001) Evolutionary Considerations of Nitrogen Metabolism and Excretion. In: *Nitrogen Excretion* (eds. Wright PA, Anderson PM), pp. 1-26. Academic Press.
41. Anderson PM (1995) Urea Cycle in Fish: Molecular and Mitochondrial Studies. In: *Cellular and Molecular Approaches to Fish Ionic Regulation* (eds. Wood CM, Shuttleworth TJ), pp. 57-77. Academic Press.
42. Wilkie MP (2002) Ammonia excretion and urea handling by fish gills: Present understanding and future research challenges. *Journal of Experimental Zoology*, 293:284-301.
43. Ip YK, Chew SF, Randall DJ (2001) Ammonia Toxicity, Tolerance, and Excretion. In: *Nitrogen Excretion* (eds. Wright PA, Anderson PM), pp. 109-140. Academic Press.
44. Foss A, Evensen TH, Vollem T, Oiestad V (2003) Effects of chronic ammonia exposure on growth and food conversion efficiency in juvenile spotted wolffish. *Aquaculture*, 228:215-224.
45. El-Shafai SA, El Gohary FA, Nasr FA, Steen NP, Van DER, Gijzen HJ (2004) Chronic ammonia toxicity to duckweed-fed tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Aquaculture*, 232:117-127.
46. Lamarié G, Dosdat A, Covès D, Dutto G, Gasset E, Ruyet P (2004) Effect of chronic ammonia exposure on growth of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) juveniles. *Aquaculture*, 229:479-491.
47. Weiss LA, Zaniboni-Filho E (2009) Survival of diploid and triploid *Rhamdia quelen* juveniles in different ammonia concentrations. *Aquaculture*, 298:153–156.
48. Miron DS, Moraes B, Becker AG, Crestani M, Spanevello R, Loro VL, Baldisserotto B (2008) Ammonia and pH effects on some metabolic parameters and gill histology of silver catfish, *Rhamdia quelen* (Heptapteridae). *Aquaculture*, 277: 192-196.
49. Carneiro PCF, Swarofsky EAC, Souza DPE, Ramos TM, Baglioli B, Baldisserotto B (2009) Ammonia, sodium chloride, and calcium sulfate induced changes in the stress responses of jundiá, *Rhamdia quelen*, juveniles. *Journal World Aquaculture Society*, 40: 810-817.
50. Golombieski JI, Silva LVF, Baldisserotto B, Silva JHS (2003) Transport of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fingerlings at different times, load densities, and temperature. *Aquaculture*, 216: 95-102.

51. Carneiro PCF, Kaiseler PHS, Swarofsky EAC, Baldisserotto B (2009) Transport of jundia *Rhamdia quelen* juveniles at different loading densities: water quality and blood parameters. *Neotropical Ichthyology*, 7(2):283-288.
52. Karakas SY, Aygün A, Günes M, Tahtasakal E (2003) Physical and Chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon*, 42:477-484.
53. Ahmedna M, Marshall WE, Rao RM (1999) Surface properties of granular activated carbons from agricultural byproducts and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, 71:103-112.
54. Pendyal B, Johns MM, Marshall WE, Ahmedna M, Rao RM (1998) The effect of binders and agricultural by-products on physical and chemical properties of granular activated carbons, *Bioresource Technology*, 68:247- 254.
55. Freitas AF, Mendes MF, Coelho GLV (2005) Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR*, 24(1-2):28-42.
56. Aksu Z, Tezer S (2005) Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 40(93-4):1347-1361.
57. Wanga S, Peng Y (2010) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment; *Chemical Engineering Journal*, 156:11–24;
58. Van Der Oost R, Beyer J, Vermeulen NPE (2003) Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environment Toxicology Pharmacology*, 13:57-149.
59. Gul S, Belge-Kurutas E, Yildiz E, Sahan A, Doran F (2004) Pollution correlated modifications of liver antioxidant systems and histopathology of fish (Cyprinidae) living in Seyhan Dam Lake, Turkey. *Environment Int.*, 30: 605– 609.
60. Camargo MMP, Martinez CBR (2007) Histopathology of gills, kidney and liver of a neotropical fish caged in na urban stream. *Neotropical Ichthyology*, 5(3):327-336.
61. Hoar WS, Randall DJ (1971) *Fish Physiology*. New York, Academic Press.,457p.
62. Querol MVM, Querol E, Gomes NNA (2002) Fator de condição gonadal, índice hepatossomático e recrutamento como indicadores do período de reprodução de *Loricariichthys platymetopon* (Osteichthyes, Loricariidae), bacia do rio Uruguai médio, sul do Brasil. *Iheringia, Sér. Zool. [online]*, 92(3): 79-84.
63. Gomes LC, Golombieski JI, Gomes ARC, Baldisserotto B (2000) Biologia do jundiá *Rhamdia quelen* (Teleostei, Pimelodidae). *Ciencia Rural [online]*, 30(1):179-185.

64. Piaia R, Townsend CR, Baldisserotto B (1999) Growth and survival of fingerlings of *Rhamdia quelen* exposed to different light regimes. *Aquaculture International*, 7:201-205.
65. Hecht T, Uys W (1997) Effect of density on the feeding and aggressive behaviour in juvenile African catfish, *Clarias gariepinus*. *South African Journal of Science*, 93:537-541.
66. Jobling M (1994) *Fish bioenergetics*. London:Chapman & Hall, 294p.
67. Piedras SRN, Moraes PRR, Pouey JLOF (2004) Crescimento de juvenis de jundiá (*Rhamdia quelen*), de acordo com a temperatura da água. *Boletim do Instituto de Pesca*, 30:177-182.
68. Piedras SRN, Moraes PRR, Pouey JLOF (2006) Desempenho de juvenis de catfish (*Ictalurus punctatus*) em diferentes temperaturas. *Revista Brasileira de Agrociência*, 12:367-370.