



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Estudo dos ciclos de sorção/dessorção de nitrato em sorvente regenerado com $C_6H_8O_7$ e $CaCl_2$

*Autor: Fernanda Cristina Santos*

*Orientador: Liliana Féris*

Coorientador: Odivan Zanella

Porto Alegre, Janeiro de 2013

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Poluição das águas por nitrato	3
2.2 Tratamento convencional de águas contaminadas por nitrato	4
2.3 Adsorção com carvão ativado	5
2.4 Regeneração de sólidos sorventes	8
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Materiais e reagentes	12
3.2 Métodos	12
3.2.1 Estudos de sorção/regeneração do primeiro procedimento	13
3.2.2 Estudo de adsorção do segundo procedimento	16
4 Resultados e discussão	18
5 Conclusão e sugestões para Trabalhos Futuros	26
6 Referências	27

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus por esta experiência de vida que foi o todo período de faculdade e o aprendizado durante o caminho.

Agradeço a Profa. Liliana Féris e Odivan Zanella pelo apoio e incentivo a realização deste trabalho.

Agradeço a William Oliveira que me deu apoio com as edições de imagens e esteve presente nos todos os momentos que precisei.

Por fim, agradeço a minha família por acreditar e investir na minha formação.

## Resumo

A poluição das águas por nitrato pode causar doenças e comprometer a qualidade de vida das populações próximas a mananciais contaminados. Estudos vêm sendo realizados na tentativa de determinar a melhor forma para o tratamento deste íon. No presente trabalho a técnica de adsorção de nitrato utilizando carvão ativado granular modificado como sólido sorvente e sua regeneração é proposta como uma alternativa tecnicamente viável e eficiente. O carvão ativado foi modificado quimicamente com solução de  $\text{CaCl}_2$  a fim de aumentar a capacidade de adsorção de nitrato. Ácido cítrico foi utilizado no processo como agente de regeneração na etapa de dessorção do sorvente após utilização do mesmo. Tanto a solução de  $\text{CaCl}_2$  quanto a de ácido cítrico foram utilizadas em sucessivos ciclos visando a minimização dos efluentes gerados no tratamento. Foram realizados dez ciclos de sorção/regeneração e no final a eficiência do processo foi de 57,4%. O nitrato dessorvido ficou distribuído nas soluções de cloreto de cálcio e de ácido cítrico da seguinte maneira: 63,8% e 4,0% respectivamente. Parte do nitrato ficou acumulado no sorvente. Também, foram realizados ciclos onde a solução de dessorção foi a própria solução de modificação da superfície do carvão e, nestes experimentos a solução de regeneração também foi mantida a mesma para todos os ciclos. Observou-se que, no quarto ciclo, a eficiência foi de 63,0%. A concentração de nitrato na solução de  $\text{CaCl}_2$  foi determinada durante a realização dos ensaios, mostrando que 99,7% do nitrato adsorvido no primeiro ciclo foi dessorvido nesta solução. Foi possível observar que, a cada ciclo, a concentração de nitrato aumentou e a capacidade de dessorção diminuiu, sendo que no terceiro ciclo a capacidade de dessorção passou para 53,6%.

## Abstract

*Water pollution by nitrate can cause diseases and compromising quality of life near water sources contaminated. Studies have been performed to determine how best to treat this ion. In the present work the technique of nitrate adsorption using modified granular activated carbon as solid sorbent and regeneration is proposed as an alternative technically feasible and efficient. The activated carbon was chemically modified with  $\text{CaCl}_2$  solution in order to increase the adsorption capacity of nitrate. Citric acid was used as an agent in the process of regeneration in desorption step of the sorbent after use. Both the  $\text{CaCl}_2$  solution as the citric acid were used in successive cycles for minimizing wastewater generated in treatment. Ten cycles of sorption / regeneration were performed and in the last cycle the efficiency was 57.4%. The desorbed nitrate was distributed in solutions of calcium chloride and citric acid as follows: 63.8% and 4.0% respectively. Part of the nitrate was accumulated in the sorbent. Also, were performed cycles in which the desorption solution was the same solution of coal surface modification, and in these experiments the regeneration solution was also maintained the same for all cycles. It was observed that the efficiency was 63.0% in the fourth cycle. The concentration of nitrate in the solution of  $\text{CaCl}_2$  was determined during the tests, showing that 99.7% of the nitrate adsorbed in the first cycle was desorbed in this solution. It was also observed that, at each cycle, the nitrate concentration increased and the ability to desorb decreased, the capacity of desorption decreased to 53.6% in the third cycle.*

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> Porcentagem de remoção de nitrato para diferentes CAs.....	6
<b>Figura 2.2.</b> Efeito da concentração da solução de $\text{CaCl}_2$ na remoção de nitrato.....	6
<b>Figura 2.3.</b> Efeito das condições de sorção na remoção de nitrato. (a) Efeito do pH na remoção de nitrato; (b) Efeito da concentração de sólido sorvente na remoção de nitrato; (c) Efeito do tempo na remoção de nitrato; .....	7
<b>Figura 2.4</b> Processos de Regeneração do Carvão Ativado.....	8
<b>Figura 2.5.</b> Efeito do tipo de solvente na eficiência de dessorção.....	10
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama esquemático dos ciclos de sorção/regeneração procedimento 1 ....	13
<b>Figura 3.2.</b> Modificação do carvão ativado.....	13
<b>Figura 3.3.</b> Etapa de adsorção .....	14
<b>Figura 3.4.</b> Diagrama simplificado do procedimento 2 .....	16
<b>Figura 4.1.</b> Eficiência de remoção de nitrato .....	20
<b>Figura 4.2.</b> Concentração do efluente após adsorção.....	20
<b>Figura 4.3.</b> Eficiência de remoção de nitrato no procedimento experimental 2.....	23
<b>Figura 4.4.</b> Concentração final do efluente após adsorção .....	23

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Técnicas de Regeneração.....	9
<b>Tabela 2.2.</b> Efeito do volume de solvente na dessorção. ....	11
<b>Tabela 4.1.</b> Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra A.....	18
<b>Tabela 4.2.</b> Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra B.....	19
<b>Tabela 4.3.</b> Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra C.....	19
<b>Tabela 4.4.</b> Distribuição do nitrato adsorvido – resultados médios entre amostras A, B e C .....	21
<b>Tabela 4.5.</b> Dados referentes ao procedimento experimental 2.....	22
<b>Tabela 4.6.</b> Eficiência de Regeneração do Carvão Ativado Granulado .....	24
<b>Tabela 4.7.</b> Eficiência Acumulada de Regeneração do Carvão Ativado Granulado .....	24

## 1 Introdução

A água é o elemento mais importante para a manutenção da vida. A qualidade da água afeta diretamente a saúde e o bem estar da população. Apesar de ser o recurso mais abundante na Terra, menos que 1% da água é potável. Devido à limitação dos recursos hídricos se faz necessário um tratamento adequado e eficiente.

A poluição das águas por nitrato é cada vez mais comum, sendo consequência do uso de fertilizantes na agricultura, compostos nitrogenados usados em indústrias, lançamento de esgotos sem tratamento nos rios, queima de combustíveis que liberam NOx na atmosfera entre outros. A alta solubilidade do nitrato favorece a lixiviação, causando assim, a poluição das águas superficiais e subterrâneas.

A presença do íon nitrato na água potável pode provocar alguns problemas de saúde como a meta-hemoglobinemia, hipertrofia da glândula tireoide e câncer gástrico, afetando a qualidade de vida das populações que vivem nas regiões contaminadas.

De acordo com a CETESB (2007), o parâmetro Nitrato tem sido mundialmente utilizado como indicador de contaminação das águas subterrâneas, principalmente por apresentar alta mobilidade na água e persistência, podendo contaminar extensas áreas.

Por estas razões, muitos estudos vêm sendo realizados com intuito de encontrar o tratamento adequado para as águas contaminadas por nitrato. A técnica mais comum no Brasil é o tratamento biológico, que apesar de apresentar boa eficiência têm algumas desvantagens: unidades grandes; períodos de reação muito longos; necessidade de tratamento posterior da água e muitos parâmetros de controle.

Uma alternativa para tratamento de cátions e ânions é a adsorção com uso de carvão ativado (CA). Neste processo os íons são adsorvidos pelo sorvente, que pode ser modificado ou não antes do processo. Vantagens das técnicas de adsorção incluem a utilização de unidades compactas, operação simples e boa capacidade de tratamento. Além disso, o CA pode adsorver uma grande variedade de poluentes, tornando o tratamento da água mais completo e eficaz.

A adsorção geralmente é um processo reversível, isto é, em determinadas condições os materiais acumulados no carvão ativado ou outro sólido podem ser dessorvidos e o sorvente pode ser reutilizado. A dessorção é uma das formas de regenerar o sorvente e diferentes reagentes químicos podem ser utilizados neste processo

As vantagens de regenerar o CA saturado incluem a eliminação dos custos de deposição do material saturado em aterros e os custos de operação, já que o uso do carvão ativado regenerado é menos dispendioso que o sorvente virgem.

O carvão ativado possui superfície de caráter negativo, assim, apresenta baixa capacidade de adsorção para ânions. Por esta razão Féris et al. (2005) sugeriram a modificação da superfície do carvão ativado com  $\text{CaCl}_2$  objetivando alterar as cargas da superfície de forma a torná-las positivas, favorecendo a adsorção do nitrato via interações eletrostáticas. Os resultados indicaram que este método aumenta a eficiência da

adsorção de nitrato em até 75%. Zanella (2012) seguiu estudando o CA modificado com CaCl<sub>2</sub> e realizou ciclos de adsorção/dessorção utilizando solução de dessorção de ácido clorídrico verificando a viabilidade de regeneração do sorvente.

Torna-se importante observar que a procura por reagentes que atuem de forma eficiente na regeneração de sólidos sorventes é constante, visando aliar custo acessível à viabilidade técnica do processo. Neste contexto, o presente trabalho constitui-se em uma continuação dos estudos desenvolvidos por Féris (2005) e Zanella (2012), estudando uma nova alternativa de regeneração para o carvão ativado modificado com CaCl<sub>2</sub> e saturado com nitrato.

Assim, o objetivo deste trabalho consiste em estudar os ciclos de sorção/dessorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl<sub>2</sub>, determinando a eficiência de regeneração com uso de solução de ácido cítrico e com uso da própria solução de modificação (solução de CaCl<sub>2</sub>). Estas soluções serão reutilizadas em todos os ciclos, a fim de minimizar a geração de efluente deste tratamento.

A escolha do ácido cítrico baseou-se em trabalhos anteriores que identificaram que seu uso aumenta a impregnação do íon Ca<sup>+2</sup> na superfície do carvão ativado.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos necessários para compreensão do presente estudo. O capítulo é dividido em quatro seções, na primeira são abordadas as principais causas e consequências da poluição por nitrato nas águas. A segunda descreve as técnicas que vêm sendo utilizadas na remoção de poluentes. Na terceira são apresentados os fundamentos teóricos sobre o processo de adsorção com carvão ativado. A última seção descreve o processo de regeneração, explicando o funcionamento das diferentes técnicas e fazendo uma breve comparação entre elas.

### 2.1 Poluição das águas por nitrato

O íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) apresenta alta solubilidade em água. A variação de energia livre na dissolução de nitratos normalmente é negativa, determinando que o processo ocorre de forma espontânea. Este fato é um agravante quando pensamos em problemas envolvendo contaminação de águas por nitrato, já que a alta estabilidade deste íon e a grande capacidade de diluição nas águas podem ser consideradas causas que contribuem para a poluição das águas por nitrato (SILVA *et al.*, 2004).

A prática da agricultura está entre uma das mais importantes fontes de poluição das águas por nitrato, principalmente o cultivo e a fertilização de grandes áreas. A irrigação das plantações e as próprias chuvas podem causar a lixiviação do nitrato no solo. Estudos apontam que aquíferos superficiais próximos às fazendas são mais susceptíveis às poluições por nitrato, no entanto as águas subterrâneas também são atingidas pela contaminação (HUDAK, 2000).

As indústrias também constituem em fontes de nitrato. O uso de ácido nítrico em processos de oxidação tem resultado em altas concentrações de nitrato nas águas residuais. Indústrias de explosivos, plásticos e fertilizantes podem gerar efluentes com grandes concentrações de nitrato, uma vez que, utilizam nitrogênio e seus intermediários em processos produtivos (AYRES & AYRES, 1993).

Em grandes centros urbanos, a queima de combustíveis fósseis, principalmente em automóveis, lançam  $\text{NO}_x$  na atmosfera e são os maiores responsáveis pela contaminação de nitrato nessas áreas. De acordo com Leal *et al.* 2004, um estudo realizado na cidade de São Paulo mostrou que o íon nitrato é a segunda espécie mais abundante nas águas das chuvas da cidade, no qual o íon amônio apresentou os maiores valores. As concentrações de nitrato encontradas nas amostras analisadas chegaram a  $175 \mu\text{mol.L}^{-1}$  que equivale a pouco mais de  $10 \text{mg.L}^{-1}$ , ou seja, maior que o limite estabelecido pelo Ministério da Saúde no Brasil que é  $10 \text{mg.L}^{-1}$ . A deposição média mensal do íon nitrato nessas amostras foram de  $136 \text{mg.m}^{-2}$ .

A alta concentração de nitrato na água potável é associada à meta-hemoglobinemia, uma vez que o nitrato é convertido em nitrito dentro do estômago da criança ou bebê. O nitrito reage no sangue com a hemoglobina e converte-se em meta-hemoglobina (MetHb), que inibe o transporte de oxigênio para as células. Esta doença faz com que a criança tenha uma coloração azulada. Um estudo mostrou que um maior tempo de exposição às águas contaminadas com nitrato leva a elevação do nível de MetHb no

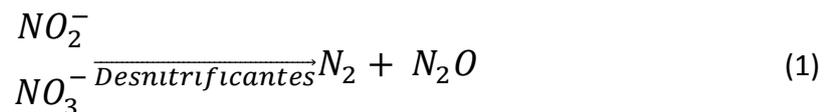
sangue. Além disso, o nitrato na água de beber também pode ser reduzido a nitrosaminas no estômago, o que pode resultar em câncer gástrico (SADEQ *et al.*, 2008; WOLFE & PATZ, 2002).

Concentrações acima de 50 mg.L<sup>-1</sup> também podem causar hipertrofia da tireoide. Populações expostas a concentrações iguais ou superiores a esta, mostram um aumento do volume médio da tireoide, além de uma interação competitiva entre o íon nitrato e o iodo que resulta em uma menor absorção de iodo pela glândula, e consequente hipertrofia da tireoide (MAANEN *et al.*, 1994).

## 2.2 Tratamento convencional de águas contaminadas por nitrato

A remoção de nitrato no tratamento de água potável está se tornando uma preocupação para as entidades responsáveis por tal processo, visto que, as concentrações deste íon nos mananciais que abastecem as estações de tratamento têm apresentado aumentos. Além do tratamento biológico e separação por membranas, a técnica de troca aniônica com uso de resinas vem sendo largamente estudada e os resultados apontam a eficiência desta técnica. Com o uso destas resinas ocorre a troca iônica entre o grupo funcional da base da resina e o íon nitrato. A escolha da base da resina afeta diretamente na porcentagem de nitrato removido. No entanto, a técnica apresenta uma grande desvantagem, pois é necessário haver um tratamento posterior da água (BERBAR *et al.*, 2008).

O tratamento biológico é o método mais utilizado na remoção de nitratos das águas e apresenta boa eficiência. A desnitrificação biológica é a reação responsável pela redução do íon nitrato em monóxido de nitrogênio (N<sub>2</sub>O) e gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). A reação ocorre na ausência de oxigênio, as bactérias desnitrificantes usam o nitrato como receptor terminal de elétrons em seu processo respiratório. A Equação (1) apresenta a reação envolvida neste processo:



São muitos os fatores que influenciam a reação de desnitrificação: temperatura, ph, concentração de oxigênio dissolvido, presença de carbono orgânico, presença de bactérias, concentração de nitrato, tempo de retenção celular e presença de substâncias tóxicas, o que faz com que este seja um método de difícil controle devido ao alto número de parâmetros que devem ser controlados (SOUSA *et al.*, 1999).

Além disso, o tratamento biológico apresenta outras desvantagens. A adição de carbono orgânico e a reprodução de bactérias na água que está sendo tratada exigem tratamento posterior da água e sua desinfecção. Os filtros e o biorreator precisam de retrolavagens para retirada do excesso de biomassa periodicamente. O tempo para atingir o estado estacionário em sistemas contínuos é grande, por volta de três semanas (SINGH *et al.*, 2001).

A adsorção constitui-se em uma alternativa viável técnica e economicamente. As unidades deste tipo de tratamento são compactas e a técnica apresenta um menor tempo de residência quando comparada ao tratamento biológico e um menor número de variáveis de controle.

### **2.3 Adsorção com carvão ativado**

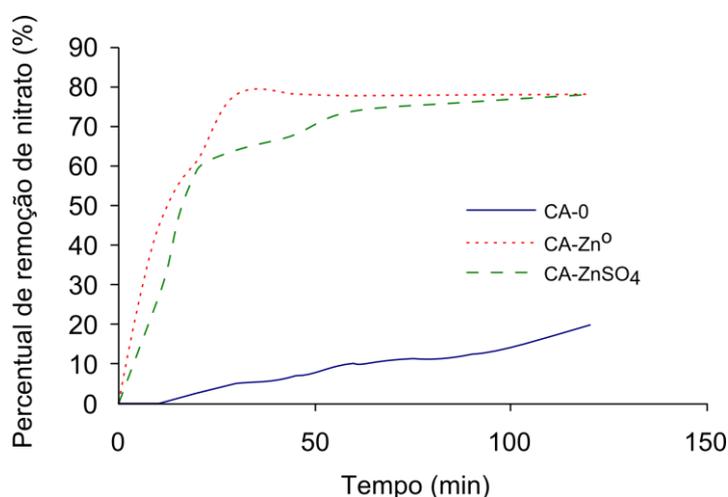
Adsorção é o termo empregado para o processo no qual componentes de uma fase líquida ou gasosa são transferidos para uma superfície sólida. Para este sólido é dado o nome de sorvente. Grande parte dos sólidos sorventes são materiais que apresentam alta porosidade, e a adsorção ocorre principalmente nas paredes desses poros ou em sítios específicos dentro do sólido. Pelo fato desses poros geralmente serem pequenos e extremamente numerosos, a superfície de área interna é bastante grande, e pode chegar a mais de  $2000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . A adsorção ocorre devido às diferenças no peso molecular, forma ou polaridade das partículas, o que faz com que alguns componentes sejam mais fortemente ligados a superfície do que outros. O tamanho dos poros deve ser maior para moléculas maiores. Após adsorção o sorvente pode ser regenerado, possibilitando que a capacidade de adsorção seja recuperada e o sólido possa ser reutilizado (MCCABE *et al.*, 1993).

Um exemplo de sólido sorvente é o carvão ativado, o qual historicamente era usado no tratamento de água potável e em processos para descolorir o açúcar. Após a década de 70 também era empregado em efluentes industriais e atualmente existem trabalhos que sugerem diversos usos para este sorvente. O carvão ativado pode ser obtido a partir de materiais como a turfa, lignina, carvão betuminoso e resíduos de petróleo. A ativação do carvão por sua vez ocorre em duas etapas, a primeira consiste na carbonização do material em atmosfera inerte (pirólise) e a segunda no aumento dos poros que se dá por um tratamento térmico do produto intermediário usando dióxido de carbono ou vapor a  $750^\circ\text{C}$  até  $950^\circ\text{C}$  (ROBERT S. KERR ENVIRONMENTAL RESEARCH LABORATORY, 1979).

Fatores como a solubilidade do adsorvato no solvente, o volume dos microporos e a polaridade do sorvente influenciam na adsorção. Quanto maior a solubilidade do adsorvato no solvente utilizado, menor a eficiência da adsorção. Para carvão ativado com superfícies químicas similares, o volume dos microporos com largura correspondente a 1,3 a 1,8 vezes o diâmetro cinético do adsorvido controla a capacidade de adsorção. Consequentemente pequenas mudanças na distribuição do tamanho dos microporos do adsorvente alteram significativamente a eficácia da sorção. A polaridade também apresenta influência na etapa de adsorção e serve como um importante critério de seleção do carvão ativado. Quando a polaridade do carvão ativado aumenta, a capacidade de adsorção é menor, isso porque, favorece a adsorção da água em grupos polares da superfície do sorvente, assim, resulta em moléculas de água na superfície que bloqueiam o acesso do adsorvato aos microporos (LI *et al.*, 2002).

A modificação da superfície do carvão ativado altera também a sua eficiência em adsorver determinadas espécies. Estes tratamentos são utilizados, por exemplo, quando o adsorvato é um ânion. Uma vez que a superfície do carvão ativado apresenta caráter negativo desfavorável à adsorção desses íons, estas modificações podem alterar a carga da superfície do carvão ativado melhorando assim a capacidade de adsorção do sólido

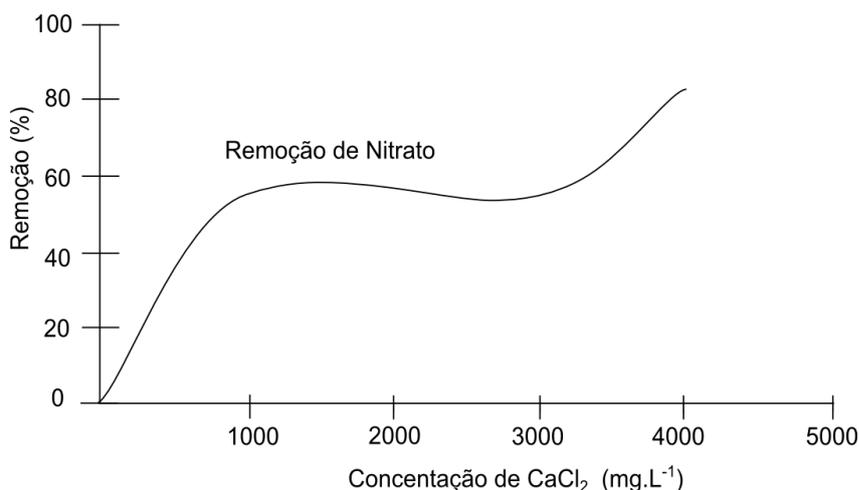
sorvente. Rezaee *et al.* (2008), usou soluções de zinco (Zn<sup>0</sup>) e de sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>) para alterar a superfície do carvão ativado. Os resultados mostraram que algumas propriedades do carvão ativado mudaram após o tratamento e que houve um aumento de zinco na superfície do sorvente. Além disso, a eficiência da adsorção do nitrato se mostra maior para o carvão que foi tratado quimicamente (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Porcentagem de remoção de nitrato para diferentes CAs

Fonte: Adaptada de Rezaee (2008).

Féris *et al.* (2005), usaram carvão ativado modificado com CaCl<sub>2</sub> para remover o íon nitrato de uma solução aquosa sintética. A eficiência de remoção também aumentou significativamente após o tratamento, atingindo valores até 75% maiores que a remoção realizada com carvão ativado sem tratamento. A Figura 2.2 mostra como a concentração de CaCl<sub>2</sub> na solução de tratamento influencia a eficiência do processo de adsorção de nitrato.

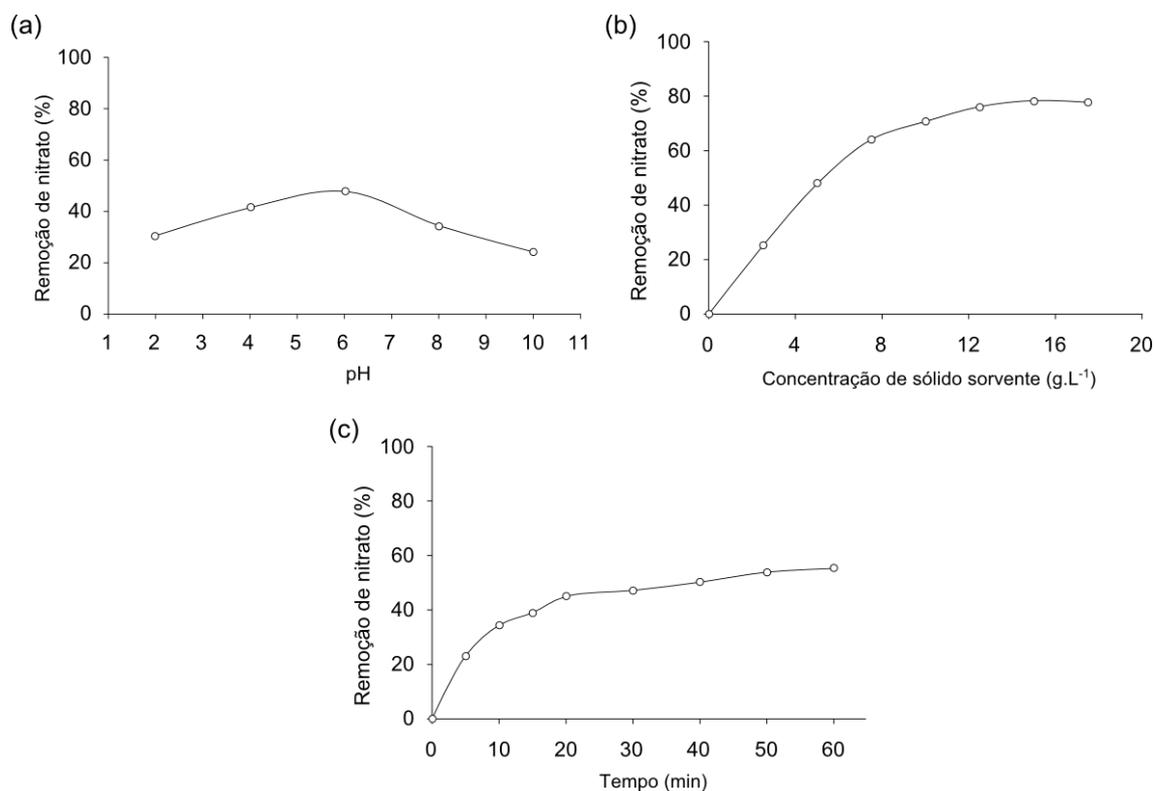


**Figura 2.2.** Efeito da concentração da solução de CaCl<sub>2</sub> na remoção de nitrato

Fonte: Adaptada de Féris *et al.* (2005).

A modificação química da superfície também é utilizada para aumentar a eficiência de adsorção de cátions. O tratamento com ácido cítrico, por exemplo, aumenta a capacidade de adsorção de íons metálicos. Isto acontece porque moléculas de ácido cítrico são adsorvidas, ocorrendo também a incorporação de grupos carboxílicos. Para o íon de cobre esta modificação aumenta em até 140% a capacidade de adsorção do carvão ativado (CHEN, 2003).

Zanella (2012), realizou o estudo dos melhores parâmetros para a sorção do nitrato em carvão ativado modificado com  $\text{CaCl}_2$ . A influência do pH, tempo e concentração de sólido sorvente foram analisados e são mostrados na Figura 2.3. As análises indicam que a faixa de pH ideal para adsorção é próximo a 6, onde a remoção atinge máxima eficiência. O tempo de adsorção de 30 minutos apresenta bons resultados, a partir deste valor a adsorção é pouco influenciada com o aumento do período do processo. Por fim uma concentração de 20 g de carvão ativado para cada litro de efluente traz uma boa eficiência e a partir desse valor o aumento da eficiência com o aumento na quantidade de sorvente é cada vez menor e não compensa o custo do sorvente.



**Figura 2.3.** Efeito das condições de sorção na remoção de nitrato. (a) Efeito do pH na remoção de nitrato; (b) Efeito da concentração de sólido sorvente na remoção de nitrato; (c) Efeito do tempo na remoção de nitrato;

Fonte: Adaptada de Zanella (2012).

## 2.4 Regeneração de sólidos sorventes

A regeneração do carvão ativado torna seu uso economicamente viável. Por meio deste processo é possível recuperar a capacidade de adsorção do carvão ativado, permitindo sua reutilização. Há diversas formas de regeneração, entre elas podemos citar (METCALF & EDDY, 2003):

- i. Oxidação química do material adsorvido;
- ii. Processos térmicos;
- iii. Vapor para retirada de material adsorvido de dentro do carvão;
- iv. Solventes; e
- v. Processos de conversão biológica.

Além destes, ainda podemos citar outras técnicas que vêm sendo estudadas como o processo de regeneração eletroquímico e o processo de regeneração por ultrassom. Nesta seção serão abordados os principais métodos de regeneração (Figura 2.4), e as vantagens e desvantagens inerentes a estes processos.



**Figura 2.4** Processos de Regeneração do Carvão Ativado

Fonte: Adaptada de Sheintuch & Metatov-Meytal (1999)

Na regeneração térmica ocorre a aplicação de calor no carvão dentro de um forno. A temperatura varia entre 650 e 980°C. Neste forno o carvão é seco, toda água residual é eliminada e os adsorventes orgânicos são volatilizados e oxidados. Os gases da combustão, o vapor de água e o oxigênio precisam ser controlados para manter ideais as condições de combustão. O método apresenta desvantagens, como um alto consumo de

energia, devido às altas temperaturas exigidas no processo, e aproximadamente 10% de carvão é perdido. Estas perdas devem-se principalmente ao atrito e oxidação do carvão (BERENGUER *et al.*, 2010).

A bioregeneração é um processo metabólico de compostos orgânicos adsorvidos, que utiliza microorganismos que atacam a superfície do sorvente saturado. A matéria orgânica adsorvida funciona como o substrato para estas bactérias. A eficiência de remoção dos compostos adsorvidos depende da natureza do adsorbato, do microorganismo utilizado e do tempo de contato. A técnica de bioregeneração apresenta algumas limitações, seu uso restringe-se a adsorbatos orgânicos e atualmente os efluentes contém uma grande variedade de contaminantes (NATH *et al.*, 2011).

A regeneração química oxidativa constitui-se uma técnica em que o adsorbato sofre decomposição por meio do contato com agentes químicos com potencial de oxidação. Há relatos onde a eficiência de regeneração atingiu 98% (Shende e Mahajani, 2002) e até 99% ( Horng e Tseng, 2008).

A decomposição do adsorbato também pode ser feita utilizando o contato do sólido sorvente saturado com uma corrente de fluido supercrítico. O fluido supercrítico é qualquer fluido que esteja a uma temperatura acima da sua temperatura crítica e da sua pressão crítica. Nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico. Sendo uma das desvantagens o custo associado a este processo. Há relatos na literatura onde a eficiência de regeneração alcançada foi 100,0% (TAN & LEE, 2008) e (CHARINPANITKUL *et al.*, 2011).

Weng & Hsu (2008), compararam quatro diferentes técnicas de regeneração em seus experimentos. Regeneração eletroquímica (EQ), com solvente utilizando NaOH, ultrassom e corrente de vapor de água foram estudados. O sólido sorvente foi carvão ativado granulado (CAG). Na Tabela 2.1 encontram-se os parâmetros empregados nos testes e os resultados obtidos. Nota-se que neste trabalho o método que mostrou melhor capacidade de regeneração foi o EC, no entanto todas as técnicas apresentaram valores de eficiência de regeneração acima de 65%.

**Tabela 2.1** Técnicas de Regeneração

Técnica – tipo de carvão	Condições de Regeneração	Área Superficial (m <sup>2</sup> )	Eficiência de Regeneração (%)
Sem uso	não houve	926	-
Saturado	não houve	510	55,1
EQ-CAG	0.1M NaCl/5V/cm/24h	843	91,1
Solvente-CAG	0.1M NaCl/48h	695	75,1
Ultrasson-CAG	47KHz/2h	623	67,3
Vapor-CAG	10psi/100°C/0.5h	676	73,0

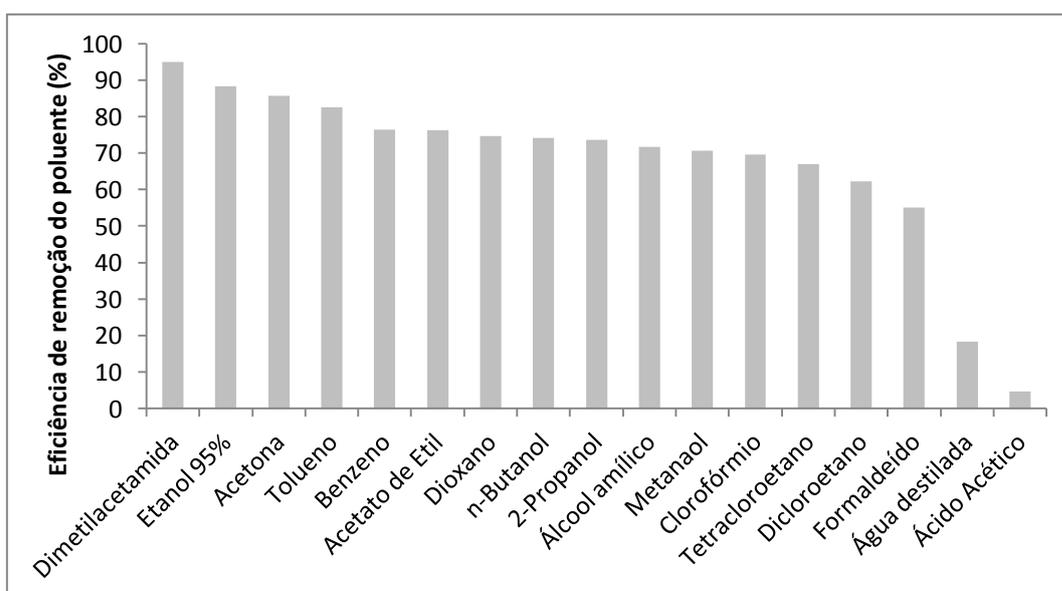
Fonte: Adaptada de Weng & Hsu,(2008).

A dessorção por meio de solventes é uma técnica bastante simples, de baixo custo energético e apresenta bons resultados. No entanto, esta técnica transfere os contaminantes do sólido para o solvente, fazendo necessário um tratamento posterior deste solvente.

Salvador & Jiménez (1996), obtiveram bons resultados usando água a 300°C como solvente na dessorção de carvão ativado no qual havia fenóis, corantes e pesticidas adsorvidos. Depois de sete ciclos a capacidade de adsorção continuava a mesma, comparada com a capacidade do carvão ativado virgem, no entanto, para o 4-nitrofénol e atrazina essa capacidade aumentou.

Chern (2001), para dessorver corantes de carvão ativado, usou água pura e álcool a 20%, ambos em 20°C. Os resultados obtidos indicam que a água não é um bom solvente para o processo de dessorção do corante quando comparada ao álcool 20%. Estes resultados indicam que a escolha do solvente usado na dessorção é fundamental para obtenção de uma boa eficiência.

Há uma gama de parâmetros que afeta a eficiência do processo de regeneração utilizando solventes como agentes de dessorção: o tempo, a vazão, o volume, a temperatura e o tipo de solvente utilizado são alguns desses parâmetros. Segundo Cooney (1983), o volume e o tipo de solvente são as variáveis que têm maior influência no processo de dessorção. A eficiência de dessorção variou de 95,0% a 4,7% com a troca de solvente, e de 90,2% a 62,4% para diferentes volumes de acetona. A Figura 2.5 mostra alguns solventes estudados por Cooney e o impacto da escolha deste na eficiência da dessorção de fenol. A Tabela 2.2 apresenta a influência que o volume de solvente tem no processo.



**Figura 2.5.** Efeito do tipo de solvente na eficiência de dessorção

Fonte: Adaptada de Cooney (1983).

**Tabela 2.2.** Efeito do volume de solvente na dessorção.

<b>Solvente</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Dessorvido (%)</b>
Acetona	100	90.2
	50	85.7
	25	74.2
	10	62.4
Metanol	100	77.7
	50	70.6
	25	67.3
	10	54.4

Fonte: Adaptada de Cooney (1983).

Nos próximos capítulos é apresentado um estudo prático para avaliar a eficiência da regeneração por dessorção no carvão ativado modificado com  $\text{CaCl}_2$ . Os métodos experimentais e os resultados serão apresentados.

### 3 Materiais e Métodos

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada na realização deste trabalho, descrevendo os materiais utilizados e apresentando detalhadamente os procedimentos experimentais.

#### 3.1 Materiais e reagentes

O sólido sorvente utilizado na realização das etapas de sorção e regeneração foi o carvão ativado granular comercial, com granulometria entre 1 e 2 mm fornecido por Synth, com massa específica de 1,138 g.cm<sup>-3</sup> e área superficial de 26,31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> determinada pela técnica da adsorção de azul de metileno

Como adsorvato, foi utilizado nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) da Dinâmica com 99 % de pureza (PA-ACS).

O reagente empregado para preparar a solução de tratamento foi cloreto de cálcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O) fornecido por Sigma Aldrich. A solução de dessorção foi preparada com Ácido Cítrico fornecido por Merk. Também foram preparadas solução de EDTA fornecido por Merck para análise quantitativa de Cálcio. Foram usadas soluções de NaOH e HCl fornecidos por Sigma Aldrich para ajustes de pH.

Para separar o carvão ativado das soluções de modificação da superfície, adsorção e dessorção foram utilizados filtros de papel da marca Qualy, com espessura de 205 µm, poros de tamanho máximo de 14 µm e gramatura de 80 g.m<sup>-2</sup>.

Os equipamentos utilizados: Agitador magnético com controle de velocidade Fisaton. PHmetro Ion PHB 500 com medidor de temperatura. Agitador magnético com controle de velocidade e aquecimento THELGA. Espectrofotômetro Cary Win-UV (modelo 1-E) modulado com o software Late-Breaking News. Equipamento JarTest Alfa Tecnoquímica Modello JL 2001. Agitador de Wagner Marconi Modelo MA 160 BP e bomba a vácuo para o sistema de filtração.

#### 3.2 Métodos

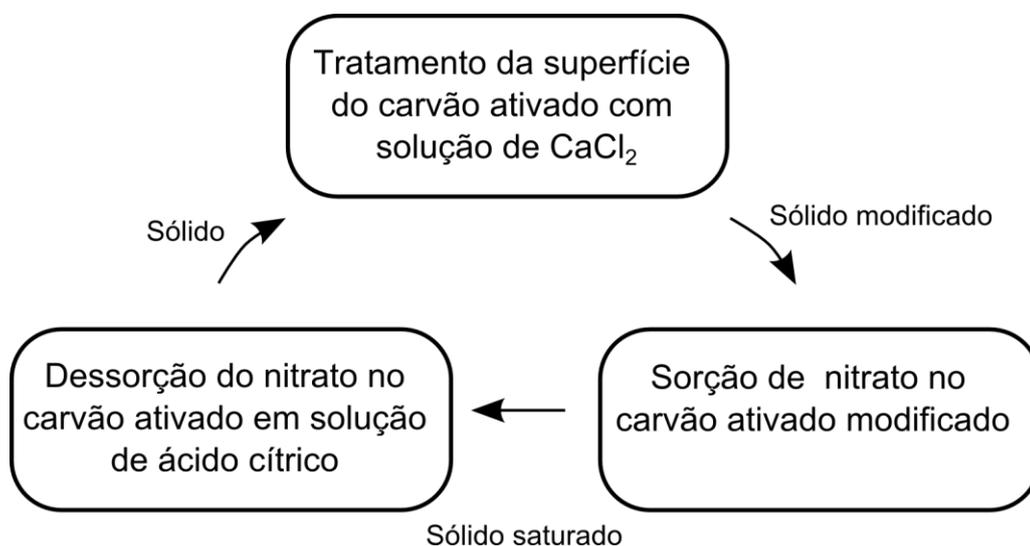
Os métodos de análises e procedimentos empregados na parte experimental são descritos a seguir.

Foram utilizados dois procedimentos, no primeiro realizaram-se as etapas de modificação do carvão ativado, adsorção e dessorção em todos os ciclos de sorção/regeneração. Já no segundo não foi realizada a etapa de dessorção.

É importante ressaltar que todos os experimentos foram realizados em triplicata, o carvão ativado granular foi dividido nas amostras A, B e C

### 3.2.1 Estudos de sorção/regeneração do primeiro procedimento

Nos ciclos de sorção/regeneração o carvão ativado teve sua superfície modificada com a solução de  $\text{CaCl}_2$  antes de cada etapa de adsorção. Todos os processos envolvidos nas etapas de sorção ou dessorção foram realizados por ensaios em batelada. O diagrama simplificado do processo é exemplificado na Figura 3.1:



**Figura 3.1.** Diagrama esquemático dos ciclos de sorção/regeneração procedimento 1

#### Modificação do sólido sorvente

A modificação do carvão ativado foi feita em solução de  $\text{CaCl}_2$  com concentração de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ , em frascos de 400 mL no equipamento de JarTest (Figura 3.2) por tempo de 1 hora, conforme Féris *et al.* (2005).



**Figura 3.2.** Modificação do carvão ativado

A solução de modificação foi feita diluindo 4,979 g de CaCl<sub>2</sub> dihidratado em 1 litro de água destilada e deionizada. Depois disso, foi realizada a análise quantitativa de cálcio para a verificação da concentração. Para a análise quantitativa de cálcio (Ca<sup>2+</sup>) nos processos de regeneração utilizou-se o método de titulação com EDTA conforme descrito em STANDARD METHODS (2000).

Depois de feita a modificação, o carvão ativado foi separado da solução por filtração. A mesma solução foi reutilizada em todos os ciclos e por este motivo se fazia a análise quantitativa de cálcio, tomando-se o cuidado de repor todo o cálcio incorporado ao sólido sorvente no momento do tratamento, de modo que a solução tivesse sempre a concentração próxima de 2000 mg.L<sup>-1</sup>.

### Adsorção

Zanella (2012), definiu em seu trabalho os parâmetros a serem empregados para a obtenção da melhor eficiência na adsorção de nitrato em carvão ativado modificado com solução de CaCl<sub>2</sub> 2000mg.L<sup>-1</sup>. Os parâmetros escolhidos para a adsorção são baseados nos resultados deste trabalho.

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de vidro de 200 mL com soluções sintéticas de nitrato com concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> e pH ajustado próximo de 6, colocados no agitador de Wagner (Figura 3.3) com 4g de carvão ativado por um tempo de 30 minutos.



**Figura 3.3.** Etapa de adsorção

A filtração foi realizada com filtro de papel e bomba a vácuo, separando o carvão ativado granulado da solução. Foi utilizado o mesmo sólido sorvente em todas as etapas de adsorção.

A solução de nitrato foi analisada por espectrofotometria UV/VIS, com comprimento de onda de 200 nm antes e após os experimentos de adsorção. Inicialmente foi construída a curva de calibração para a quantificação do nitrato cuja equação encontrada foi:

$$Abs = 0,1484 Cf$$

A eficiência da adsorção foi calculada da seguinte maneira:

$$E = \frac{Ci - Cf}{Ci}$$

Onde  $C_i$  é a concentração inicial do efluente,  $C_f$  a concentração após a adsorção e  $E$  a eficiência do processo.

A equação do acúmulo de nitrato no carvão ativado granulado é:

$$NO_3^-_{\text{acum}} = \frac{((C_i - C_f) * V)}{M_s}$$

Onde  $M_s$  é a massa de sólido sorvente,  $NO_3^-_{\text{acum}}$  é a massa de nitrato acumulada em cada grama do sólido sorvente e  $V$  é o volume.

### **Dessorção**

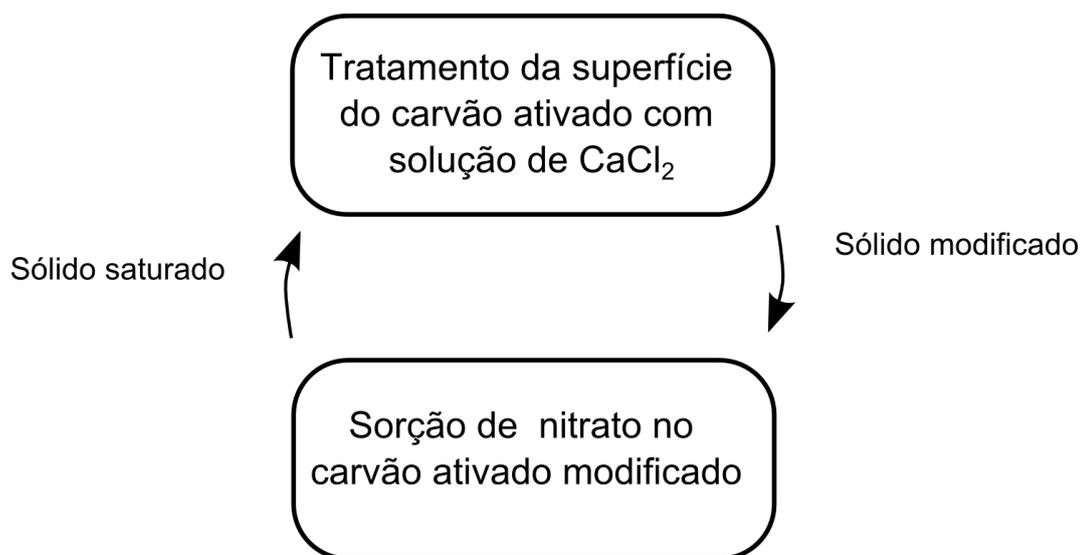
A dessorção foi realizada em frascos de 200 mL no agitador de Wagner por tempo de 30 minutos em solução de ácido cítrico com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O carvão ativado depois de dessorvido foi filtrado com papel filtro e bomba a vácuo e novamente realizava-se tratamento com  $\text{CaCl}_2$ . Já a solução de dessorção foi guardada devidamente para uso no próximo ciclo. Todos os dez ciclos foram realizados com a mesma solução.

Depois de dez ciclos foi realizada a análise de nitrato na solução de dessorção, a fim de determinar a concentração de nitrato na mesma. A análise utilizada foi espectrofotometria UV/VIS.

### 3.2.2 Estudo de adsorção do segundo procedimento

Para comparar os resultados obtidos com uso da solução de ácido cítrico, foram realizados também ciclos de modificação do carvão seguida de adsorção. A etapa de dessorção foi eliminada. Os processos de modificação e adsorção seguem com os mesmos parâmetros do primeiro procedimento. A Figura 3.4 constitui-se em um diagrama simplificado do experimento realizado.



**Figura 3.4.** Diagrama simplificado do procedimento 2

Para este procedimento foram realizados quatro ciclos e a cada ciclo foi determinada a concentração de nitrato na solução de CaCl<sub>2</sub>, que neste experimento é utilizada como solução de regeneração. As medidas de nitrato do efluente foram realizadas antes e depois do processo da adsorção.

Para calcular a quantidade de nitrato adsorvida utilizou-se um balanço de massa e a equação encontrada foi:

$$\text{NO}_3^-_{\text{ad}} = (C_i - C_f) \times V_e$$

Onde  $\text{NO}_3^-_{\text{ad}}$  é a massa de nitrato adsorvida,  $C_i$  a concentração inicial de nitrato no efluente,  $C_f$  é a concentração final de nitrato após o tratamento e  $V_e$  o volume de efluente tratado.

Para conhecer a quantidade de nitrato adsorvida que foi dessorvida do carvão ativado utilizou-se:

$$\text{NO}_3^-_{\text{des}} = (C_s) \times V_s$$

Onde  $\text{NO}_3^-_{\text{des}}$  é a massa dessorvida na solução de  $\text{CaCl}_2$ ,  $C_s$  é a concentração de nitrato encontrada nesta solução e  $V_s$  é referente ao volume de solução de tratamento.

Finalmente, para encontrar a eficiência de regeneração (ER), foi utilizada a seguinte equação:

$$ER = \frac{\text{NO}_3^-_{\text{des}}}{\text{NO}_3^-_{\text{ad}}} \times 100$$

Assim, para uma ER de 100% todo o nitrato que foi adsorvido na etapa de adsorção pelo carvão ativado tem que ser dessorvido na etapa de regeneração do CA.

#### 4 Resultados e discussão

A seguir são mostrados os resultados referentes ao presente trabalho e a discussão relacionada a estes resultados comparados a outros estudos semelhantes encontrados na literatura.

As tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os dados obtidos no processo de adsorção na primeira etapa de experimentos. Nas tabelas,  $C_i$  é a concentração inicial do efluente,  $C_f$  a concentração da solução de nitrato após a adsorção,  $Q_e$  o acúmulo de nitrato para cada grama de carvão ativado e  $NO_{3\text{ad}}^-$  a massa de nitrato adsorvida na etapa de adsorção.

As amostras de carvão ativado granulado foram divididas e nomeadas como A, B e C, onde  $A_i$  são etapas de adsorção referentes à amostra  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  referentes às etapas de adsorção das amostras B e C respectivamente. São realizados dez ciclos cada amostra.

Conforme discutido na metodologia, no primeiro ciclo o carvão modificado com CaCl<sub>2</sub> está livre de nitratos, ou seja, o primeiro ciclo consiste na primeira utilização dos sorvente. Já o segundo, é o mesmo carvão ativado da primeira adsorção que foi regenerado por dessorção e modificado com CaCl<sub>2</sub> novamente.

A tabela 4.1 apresenta os resultados da amostra A de carvão ativado granulado, o mesmo CAG foi utilizado em todos os ciclos, assim como a solução de CaCl<sub>2</sub> e solução de ácido cítrico foram reutilizadas em todo experimento. O objetivo era gerar o mínimo de efluente/resíduo de tratamento possível. Por isto, tomou-se o cuidado de conservar a solução de cloreto de cálcio na mesma concentração em todos os ciclos, para isso determinava-se a concentração de Cálcio e caso necessário era adicionado CaCl<sub>2</sub> de modo a manter a concentração em 2000 ppm.

**Tabela 4.1.** Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra A

Amostra	$C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	$Q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$NO_{3\text{ad}}^-$ (mg)
A1	22,71	7,3	67,9	0,77	3,08
A2	22,71	3,87	83	0,94	3,77
A3	22,71	4,78	78,9	0,9	3,58
A4	22,71	6,19	72,7	0,83	3,3
A5	22,71	7,2	68,3	0,78	3,1
A6	22,71	7,85	65,4	0,74	2,97
A7	22,71	8,42	62,9	0,71	2,86
A8	22,71	8,74	61,5	0,7	2,79
A9	21,79	8,67	60,2	0,66	2,81
A10	21,79	8,8	59,6	0,65	2,78

As tabelas 4.2 e 4.3 são análogas a 4.1, e referem-se às amostras B e C respectivamente.

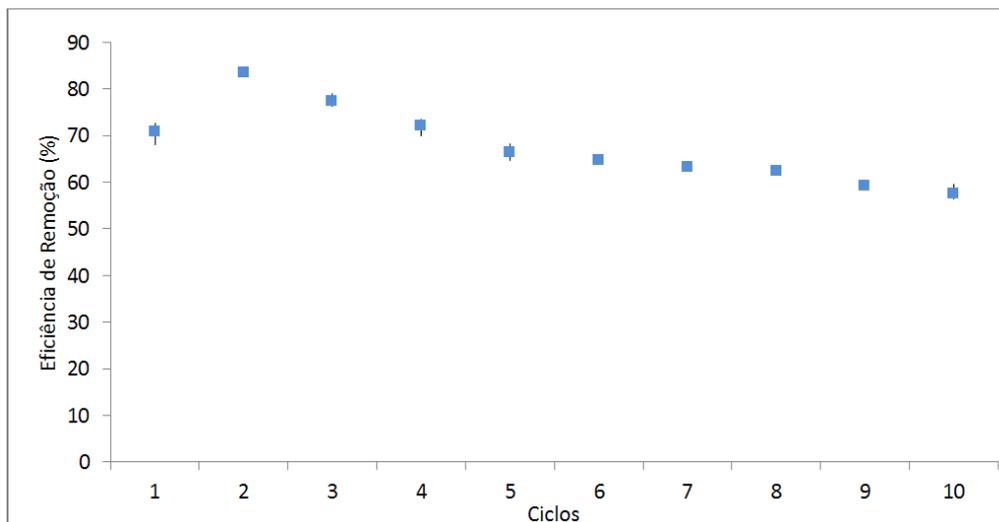
**Tabela 4.2.** Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra B

Amostra	Ci (mg.L <sup>-1</sup> )	Cf (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>ad</sub> (mg)
B1	22,71	6,22	72,6	0,82	3,30
B2	22,71	3,68	83,8	0,95	3,80
B3	22,71	5,28	76,8	0,87	3,49
B4	22,71	6,86	69,8	0,79	3,17
B5	22,71	7,70	66,1	0,75	3,00
B6	22,71	8,09	64,4	0,73	2,92
B7	22,71	8,29	63,5	0,72	2,88
B8	22,71	8,47	62,7	0,71	2,85
B9	21,79	8,99	58,8	0,64	2,74
B10	21,79	9,50	56,4	0,62	2,64

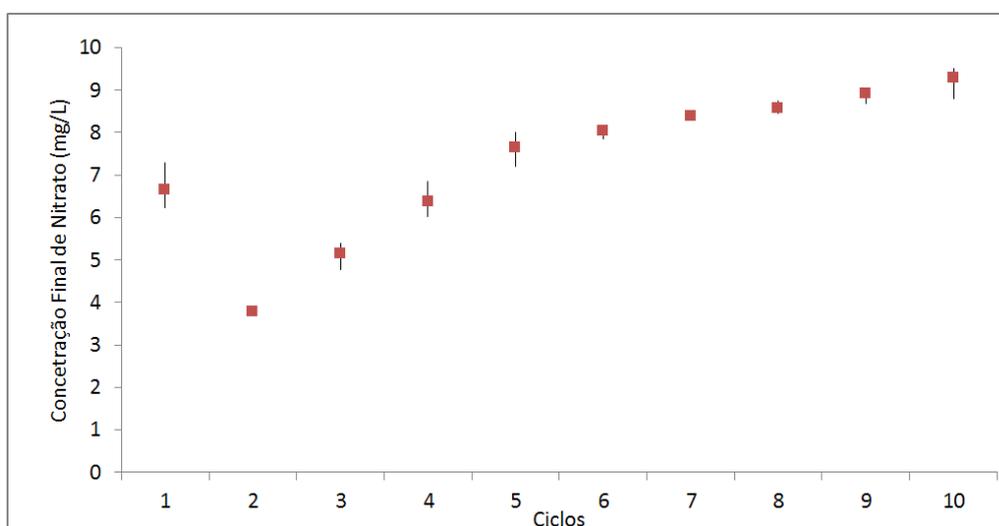
**Tabela 4.3.** Dados referentes ao procedimento experimental 1 – Amostra C

Amostra	Ci (mg.L <sup>-1</sup> )	Cf (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%)	Qe (mg.g <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>ad</sub> (mg)
C1	22,71	6,41	71,7	0,82	3,26
C2	22,71	3,79	83,3	0,95	3,78
C3	22,71	5,39	76,3	0,87	3,46
C4	22,71	6,03	73,4	0,83	3,33
C5	22,71	8,02	64,7	0,73	2,94
C6	22,71	8,17	64	0,73	2,91
C7	22,71	8,4	63	0,72	2,86
C8	22,71	8,46	62,7	0,71	2,85
C9	21,79	9,06	58,4	0,64	2,73
C10	21,79	9,52	56,3	0,61	2,64

Observa-se que os resultados para as três amostras apresentam valores e comportamento semelhantes. A média dos valores de eficiências e de concentrações finais das três amostras para cada ciclo de adsorção são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2:



**Figura 4.1.** Eficiência de remoção de nitrato



**Figura 4.2.** Concentração do efluente após adsorção

Os dados obtidos mostram que a capacidade de adsorção do nitrato por carvão ativado aumentou do primeiro para o segundo ciclo, ou seja, o carvão ativado removeu mais nitrato no segundo ciclo (83,3%) que no primeiro (70,7%). Entretanto, a partir do segundo ciclo ocorreu uma diminuição gradual na remoção até o décimo ciclo, quando a remoção foi 57,4%. Observou-se que após os dez ciclos a capacidade de adsorção diminuiu em aproximadamente 20,0%.

No que se refere ao aumento da remoção de nitrato no segundo ciclo, isto provavelmente ocorreu devido à presença de íons cálcio, provenientes da solução de regeneração e impregnados na superfície do CAG. Estes aumentam o número de sítios ativos com cargas positivas, provocando maiores interações eletrostáticas como mecanismo de adsorção de nitrato no sólido sorvente.

Zanella (2012), realizou ciclos de adsorção utilizando CAG modificado com  $\text{CaCl}_2$ . A dessorção foi realizada com ácido clorídrico, assim em 20 ciclos de adsorção foi possível obter uma eficiência superior a 50,0%. Até o quarto ciclo a eficiência de remoção aumentou, diminuindo depois deste gradualmente.

Comparando os resultados de Zanella (2012) com os do presente trabalho, nota-se que ambos apresentaram o mesmo comportamento e eficiências de remoção semelhantes. Zanella relata que todos os sítios ativos do carvão ativado são tomados com  $\text{Ca}^{+2}$  no quarto ciclo. No presente trabalho isto acontece já no segundo ciclo. Isto porque o uso da solução de ácido cítrico aumenta a adsorção de compostos metálicos na superfície do carvão ativado granulado (CHEN *et al.*, 2003).

Os resultados do presente trabalho mostram a viabilidade da técnica de adsorção para remoção de nitrato em soluções aquosas. Além de uma eficiência superior a 50,0% em todos os ciclos e perda de capacidade de adsorção do sorvente de apenas 20,0% ao final do décimo ciclo, a técnica de dessorção ocorreu na temperatura ambiente o que determina um baixo custo energético comparado ao da regeneração térmica.

Com o objetivo de avaliar onde exatamente o nitrato estava sendo acumulado (se na solução de ácido cítrico ou de cloreto de cálcio), após o décimo ciclo foram realizadas análises das concentrações de nitrato nas soluções de  $\text{CaCl}_2$  e de ácido cítrico. Como o volume das soluções é conhecido, pode-se calcular a massa de nitrato presente nas mesmas. Fazendo a comparação com a soma da massa de nitrato que foi adsorvida em cada ciclo (Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3) pode-se calcular a distribuição do nitrato nas soluções (Figura 4.4).

**Tabela 4.4.** Distribuição do nitrato adsorvido – resultados médios entre amostras A, B e C

Etapa 1 - após 10 ciclos	Concentração de $\text{NO}_3^-$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa de $\text{NO}_3^-$ (mg)	Distribuição de $\text{NO}_3^-$ (%)
Solução de $\text{CaCl}_2$	49,26	19,7	63,8
Solução de ácido cítrico	6,13	1,2	4,0
Acumulado no sorvente	-	9,9	32,2
Total adsorvido	-	30,9	100

Observa-se que diferentemente do que é esperado, a maior parte do nitrato (63,8%) é dessorvido na solução de  $\text{CaCl}_2$ . É importante mencionar que o propósito inicial da aplicação desta solução era somente modificar a superfície do carvão ativado para favorecer a adsorção do nitrato. Já a solução de ácido cítrico, a qual foi proposta neste estudo com solução de regeneração, dessorveu apenas 4,0% do nitrato. O restante dos íons nitrato ficou adsorvido no sólido sorvente.

Este resultado pode indicar um provável mecanismo de troca iônica entre os íons  $\text{Cl}^-$  e íons  $\text{NO}_3^-$  no momento de contato do sólido com a solução de tratamento. Berbar (2008)

estudou resinas de troca iônica para separar nitrato e cloro. Os resultados mostraram que houve uma competição entre estes íons. Determinou-se que quanto maior a concentração de nitrato menor a quantidade de íons Cl<sup>-</sup> adsorvida na resina, e quanto maior a concentração de cloro em relação à concentração de nitrato, menos nitrato havia adsorvido na resina.

No trabalho presente a concentração do cálcio na solução foi extremamente maior (mais que 50 vezes) que a concentração de nitrato no carvão ativado, podendo indicar que ocorreu competição entre o nitrato e o cloro para acessar os sítios ativos do carvão ativado. Sugere-se que estudos complementares sejam realizados no futuro.

No procedimento experimental 2 a etapa de dessorção com o ácido cítrico foi eliminada. Objetivou-se com isto, buscar a compreensão da contribuição da solução de ácido cítrico na eficiência de remoção de nitrato com carvão ativado modificado com CaCl<sub>2</sub> e determinar a eficiência de regeneração da solução de modificação.

Mais uma vez, as amostras de CAG foram divididas em A, B e C. Sendo A1 referente à primeira adsorção da amostra A, A2 a segunda e assim até A4 que se refere à quarta adsorção da amostra A.

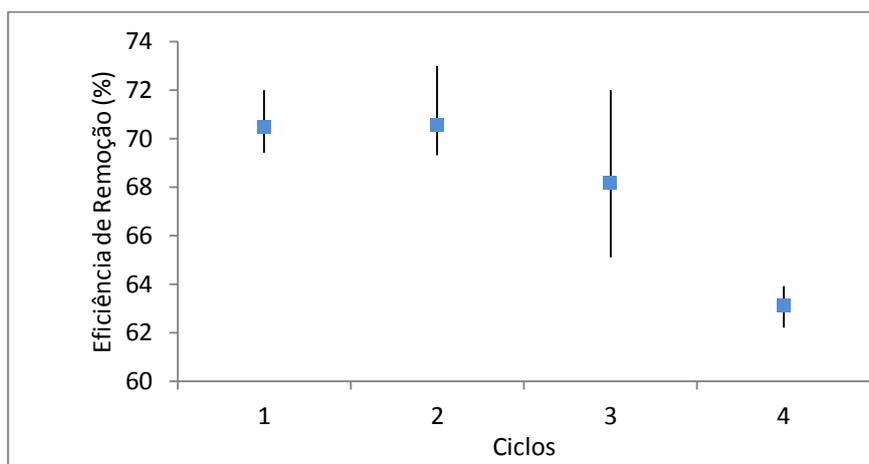
Na Tabela 4.5, C<sub>i</sub> e C<sub>f</sub> são as concentrações antes e depois da adsorção respectivamente, Q<sub>e</sub> o acúmulo de nitrato por grama de sorvente e NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>ad</sub> é a massa total de nitrato adsorvida durante a etapa de adsorção. Os resultados são referentes às adsorções dos ciclos realizados no segundo procedimento experimental.

**Tabela 4.5.** Dados referentes ao procedimento experimental 2

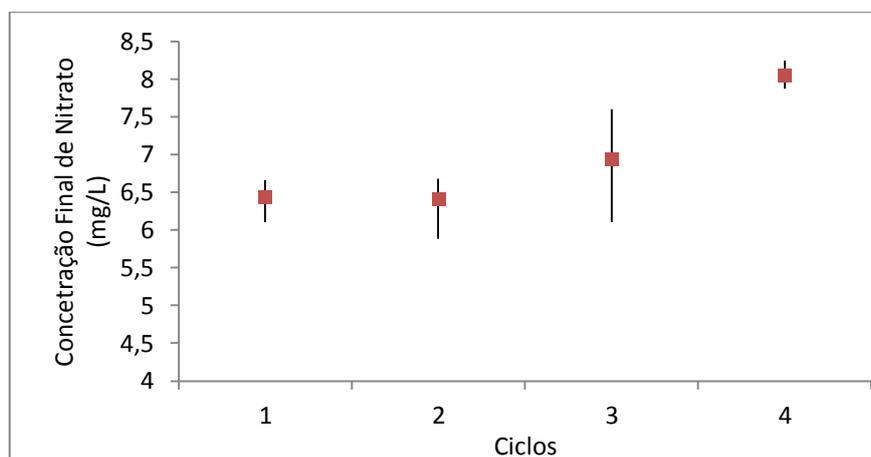
Amostra	C <sub>i</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>f</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência(%)	Q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>ad</sub> (mg)
A1	21,79	6,53	70,0	0,76	3,05
B1	21,79	6,66	69,4	0,76	3,03
C1	21,79	6,10	72,0	0,79	3,14
A2	21,79	6,68	69,3	0,76	3,02
B2	21,79	6,67	69,4	0,76	3,02
C2	21,79	5,88	73,0	0,80	3,18
A3	21,79	7,60	65,1	0,71	2,84
B3	21,79	7,11	67,4	0,73	2,94
C3	21,79	6,10	72,0	0,79	3,14
A4	21,79	8,24	62,2	0,68	2,71
B4	21,79	8,03	63,2	0,69	2,75
C4	21,79	7,87	63,9	0,70	2,78

Os resultados da segunda etapa apresentam uma eficiência um pouco menor que na primeira. No entanto é possível encontrar valores de eficiência acima de 60%. Ainda, a não utilização da solução de ácido cítrico faz com que a geração de efluente do tratamento seja menor, limitando-se apenas à geração de fluente proveniente da utilização da solução de  $\text{CaCl}_2$ , que neste caso funciona como a solução de regeneração. Observa-se que foi utilizada sempre a mesma solução para todos os ciclos, ajustando-se apenas a concentração de cloreto de cálcio para que esta seja constante em todos os ciclos.

Os valores médios da eficiência de remoção de nitrato das amostras A, B e C são mostrados na Figura 4.3 e os valores de concentração final no efluente na Figura 4.4.



**Figura 4.3.** Eficiência de remoção de nitrato no procedimento experimental 2



**Figura 4.4.** Concentração final do efluente após adsorção

Neste experimento a eficiência também aumenta no segundo ciclo, mas este aumento é menos significativo que no primeiro experimento. Isto sugere que o ácido cítrico realmente aumenta a adsorção do  $\text{Ca}^{+2}$  pelo carvão ativado. Além disso, prova que quanto mais sítios ativos tomados pelo  $\text{Ca}^{+2}$  melhor a adsorção do nitrato, isto porque a mudança nas cargas do sólido sorvente favorece a adsorção do nitrato o que já foi previsto por Féris *et al.* (2005).

Para investigar o potencial de dessorção da solução de CaCl<sub>2</sub>, esta foi usada como solução de regeneração. Após cada adsorção, o carvão ativado era filtrado e seguia para a solução de CaCl<sub>2</sub>, onde ficava em agitação por 1 h. Após este processo media-se a concentração de nitrato na mesma.

No primeiro ciclo, a modificação com a solução de CaCl<sub>2</sub> foi feita com o carvão virgem, logo não foi encontrado nitrato nesta solução. Depois da primeira adsorção, o carvão volta a mesma solução, mas desta vez está saturado com nitrato. Observando-se a tabela 4.6, pode-se avaliar a capacidade de regeneração da solução para cada ciclo. Os valores representam as médias entre as concentrações das soluções usadas para dessorver as amostras de carvão A, B e C.

**Tabela 4.6.** Eficiência de Regeneração do Carvão Ativado Granulado

Etapa 2	Concentração de nitrato	Massa adsorvida	Massa dessorvida	ER (%)
Solução de CaCl <sub>2</sub> (0)	-	-	-	-
Solução de CaCl <sub>2</sub> (1)	7,66	3,07	3,06	99,7
Solução de CaCl <sub>2</sub> (2)	12,13	3,08	1,79	58,2
Solução de CaCl <sub>2</sub> (3)	16,12	2,97	1,59	53,6

Os dados mostram que no segundo tratamento, praticamente todo nitrato adsorvido na primeira etapa de adsorção (3,07 mg) foi dessorvido na solução, tendo sido a eficiência da primeira regeneração de quase 100,0%.

Depois da segunda adsorção, o carvão foi submetido à nova etapa de regeneração com a mesma solução de regeneração. A quantidade adsorvida no carvão foi 3,08 mg de nitrato, e desta quantidade 58,2% foram dessorvidos. Na terceira etapa de adsorção 2,97 mg são adsorvidos, dos quais 53,6% foram dessorvidos.

A tabela 4.7 representa os valores acumulados, uma vez que a solução de regeneração utilizada é sempre a mesma ocorre aumento da concentração de nitrato ao longo dos ciclos.

**Tabela 4.7.** Eficiência Acumulada de Regeneração do Carvão Ativado Granulado

Etapa 2	Concentração de nitrato	Massa adsorvida acumulada	Massa dessorvida acumulada	ER (%) acumulada
Solução de CaCl <sub>2</sub> (0)	-	-	-	-
Solução de CaCl <sub>2</sub> (1)	7,66	3,07	3,06	99,67
Solução de CaCl <sub>2</sub> (2)	12,13	6,15	4,85	78,86
Solução de CaCl <sub>2</sub> (3)	16,12	9,12	6,44	70,61

Percebe-se que o uso da mesma solução para fazer várias regenerações faz com que esta fique cada vez mais concentrada em nitrato, e conforme a concentração aumenta a

sua capacidade de dessorção diminui. A concentração de nitrato em um mesmo volume de solução é vantajosa, pois se produz um volume determinado e muito inferior à quantidade de efluente tratado, facilitando o manuseio e tratamento posterior deste.

Zanella (2012) realizou oito ciclos de adsorção de nitrato, e a dessorção com a solução de  $\text{CaCl}_2$ , a cada nova regeneração a solução era trocada. Deste modo, a eficiência de adsorção do nitrato aumentou a cada ciclo. No entanto, no processo de dessorção os íons nitrato apenas são transferidos para a solução de  $\text{CaCl}_2$  e esta necessita de tratamento posterior, fazendo que o uso de uma nova solução a cada ciclo cause a inviabilidade do processo.

## 5 Conclusão e sugestões para Trabalhos Futuros

No presente trabalho foram obtidos dados experimentais para avaliação de sucessivos ciclos de sorção/regeneração utilizando como sorvente carvão ativado modificado com CaCl<sub>2</sub> e soluções de ácido cítrico e CaCl<sub>2</sub> como reagentes de regeneração para aplicação na recuperação de efluentes e soluções aquosas contendo íons nitrato. Os resultados obtidos mostraram que em dez ciclos de sorção/regeneração a eficiência de remoção ficou em torno de 57%. Ainda, constatou-se que a eficiência aumentou do primeiro para o segundo ciclo devido à impregnação de cálcio, o qual preenche os sítios ativos do carvão ativado granulado que não foram atingidos na primeira etapa do tratamento.

Apesar do uso da solução de ácido cítrico para o processo de dessorção de nitrato do CAG saturado, ao fim de dez ciclos apenas 4,0% do nitrato dessorvido estava presente nesta solução, o que indica que a mesma não apresenta boa eficiência de regeneração. Apesar disso, a solução de ácido cítrico indicou aumentar a capacidade de impregnação de cálcio na superfície do CAG.

Os dados revelaram que a solução de CaCl<sub>2</sub>, além de modificar quimicamente a superfície do CAG, também funciona como solução de dessorção. No fim de dez ciclos, 63,8% do nitrato dessorvido estava presente nesta solução.

O provável mecanismo de reação é a ocorrência de troca iônica entre o nitrato e o cloro. Torna-se necessário que sejam realizados estudos mais aprofundados para determinar o mecanismo de reação.

Os resultados do segundo experimento, nos quais foi utilizada solução de CaCl<sub>2</sub> para regeneração do carvão ativado granulado, confirmam que ocorre dessorção de nitrato nesta solução. As concentrações de nitrato desta solução foram determinadas a cada ciclo e se observou que quanto mais concentrada em nitrato a solução de CaCl<sub>2</sub> está, menor a dessorção de nitrato. Ou seja, quanto maior número de ciclos, menor a eficiência encontrada. No terceiro ciclo, a quantidade dessorvida foi de 53,6%, enquanto que, no primeiro ciclo 99,7% do nitrato contido no CAG foi dessorvido.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam a viabilidade técnica da utilização da solução de CaCl<sub>2</sub> como solução de tratamento e de regeneração, resultado este que contribui de forma importante para os estudos desenvolvidos na literatura.

## 6 Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **Standard methods for the examination of water and waste water**, 23<sup>th</sup> ed Washington, 2000.

AYRES, L. W; AYRES, R. U. **Aggregate wastes in the U.S. chemical industries**, Fontainebleau: INSEAD, 1993.

BERBAR, Y.; AMARA, M.; KERDJOUJ, H. Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte, **Desalination**, v. 223, p. 238-242, 2008.

BERENQUER, R.; MACO-LOZAR, J. P.; QUIJADA, C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Comparison among Chemical, Thermal, and Electrochemical Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon, **Energy Fuels**, v. 24, p. 3366-3372, 2010.

CETESB, **Série de Nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrato e nitrito)**, São Paulo 2007. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis\\_quimicas/serie\\_de\\_nitrogenio.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas-interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/serie_de_nitrogenio.pdf)> Acesso em: 27 dez. 2012.

CHARINPANITKUL, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Regeneration of activated carbons saturated with pyridine or phenol using supercritical water oxidation method enhanced with hydrogen peroxide, **Journal of Industry and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 570-574, 2011.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. H. Surface modification of granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHERN, J.; WU, C. Desorption of dye from activated carbon beds: Effects of temperature, ph, and alcohol, **Wat. Res.**, v. 35, n. 17, p. 4159-4165, 2001.

COONEY, D. O.; NAGERL, A.; HINES, A. L. Solvent regeneration of activated carbon, **Water Research**, v. 17, p. 403-410, 1983.

FÉRIS, L. A.; MISRA, M.; SMITH, R. W. Removal of Nitrate Using Modified Activated Carbon - Part I, **Brasilian Journal of Materials Science and Engineering**, v. 7, p. 61-69 , 2005.

HORNG, R. S.; TSENG, I. Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 366-372, 2008.

HUDAK, P. F. Regional trends in nitrate content of Texas groundwater, **Journal of Hydrology**, v. 228, p. 37-47, 2000.

LEAL, T. F. M.; FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo, **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, **Carbon**, v. 40, p. 2085-2100, 2002.

MAANEN, J. M. S.; DIJK, A.; MULDER, K.; BAETS, M. H.; MENHEERE, P. C. A.; HEIDE, D.; MERTENS, P. L. J. M.; KLEINJANS, J. C. S. Consumption of drinking water with high nitrate levels causes hypertrophy of the thyroid, **Toxicology Letters**, v. 72, p. 365-374, 1994.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 5<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

METCALF & EDDY, INC, **Wastewater engineering: treatment and reuse**, 4<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

NATH, K.; BHAKHAR, K. S.; PANCHANI, S. Bioregeneration of spent activated carbon: effect of physico-chemical parameters, **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 70, p. 487-492, 2011.

REZAEI, A.; GODINI, H.; DEHESTANI, S.; KHAVANIN, A. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal, **Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.**, v. 5, n. 2, p. 125-130, 2008.

ROBERT S. KERR ENVIRONMENTAL RESEARCH LAB. **Activated carbon treatment of industrial wastewaters selected technical papers**, Washington: US EPA, 1979.  
Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=91018DOV.txt>>. Acesso em: 27 dez. 2012

SADEQ, M.; MOE, C. L.; ATTARASSI, B.; CHERKAOUI, I.; ELAOUAD, R.; IDRISSE, L. Drinking Water nitrate and prevalence of methemoglobinemia among infants and children aged 1-7 years in Moroccan areas; **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 211, p. 546-554, 2008.

SALVADOR, F.; JIMÉNEZ, C. S. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 511-516, 1996.

SHEINTUCH, M.; MATATOV-MEYAL, Y. I. Comparison of catalytic process with other regeneration methods of activated carbon, **Catalysis Today**, v. 53, p. 73-80, 1999.

SHENDE, R.V.; MAHAJANI, V.V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye, **Waste Management**, v. 22, p. 73-83, 2002.

SINGH, K. P.; SHRIMALI, M. New methods of nitrate removal from water, **Environmental Pollution**, v. 112, p. 351-359, 2001.

SILVA, L. A.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Por que todos os nitratos são solúveis?, **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1016-1020, 2004.

SOUSA, J. T.; FORESTI, E. Utilização de Lodo Anaeróbio como fonte externa de carbono no processo de desnitrificação de águas residuárias, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, n. 1, p. 69-73, 1999.

TAN, C.S.; LEE, P.L. Supercritical CO<sub>2</sub> desorption of toluene from activated carbon in rotating packed bed, **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, p. 99-104, 2008.

WENG, C.; HSU, M. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process, **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 227-236, 2008

WOLFE, A. H.; PATZ, J. A. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications, **Ambio: A Journal of the Human Environment**, v. 31, p. 120–125, 2002.

ZANELLA, O. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração**, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.