



REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO SATURADO COM NITRATO UTILIZANDO DIFERENTES SOLVENTES

Odivan Zanella¹, Isabel Cristina Tessaro², Liliana Amaral Féris¹

¹ Laboratório de separação e operações unitárias

² Laboratório de separação por membranas

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {odivan, liliana, Isabel}@enq.ufrgs.br

Resumo: O objetivo deste estudo foi investigar a capacidade de sucessivas regenerações de carvão ativado modificado com CaCl_2 e utilizado como sorvente em processo de remoção de nitrato (NO_3^-) em soluções aquosas. Para isto foram realizados ensaios de sorção predeterminando as melhores condições de processo para parâmetros de pH, tempo de residência, concentração de sólido sorvente; além disso, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. Na dessorção do carvão ativado saturado com nitrato empregaram-se como solventes soluções de HCl e CH_3OH . As condições de sorção utilizadas foram: pH 6,0, tempo 30min., concentração de sorvente 10 g.L^{-1} e soluções de nitrato 10 mg.L^{-1} . Os testes de dessorção foram realizados com soluções de HCl 20 mg.L^{-1} e um tempo de 30 min. Os resultados obtidos com HCl mostraram que após sete ciclos regenerativos a eficiência do processo foi de 56,32% que podem ser consideradas satisfatórias para as condições aplicadas. .

Palavras-chave: regeneração, carvão ativado, nitrato, solventes, dessorção

1. Introdução

O nitrato (NO_3^-) é um íon inorgânico que está presente naturalmente no meio ambiente fazendo parte do ciclo do nitrogênio. É produto da oxidação do nitrogênio por microorganismos em plantas, solo ou água. Nitrato é a forma mais estável de nitrogênio oxidado, mas pode ser reduzido por ação microbiana para o nitrito tornando-se menos reativo. Processos químicos e biológicos podem reduzir ainda mais os nitritos para vários compostos ou oxidá-los em nitrato.

Sais de nitrato são amplamente utilizados na agricultura como adubos inorgânicos, também são usados em explosivos, como agentes oxidantes na indústria química e como conservantes de alimentos.

Durante a segunda metade do século XX, a produção de compostos derivados do nitrogênio aumentou devido ao uso de fertilizantes e como um subproduto da combustão de combustíveis fósseis.

Os ânions inorgânicos são de grande importância, uma vez que estes são tóxicos e prejudiciais aos seres humanos e animais mesmo em concentrações muito baixas. Como normalmente as características organolépticas da água não sofrem alterações devido à presença desses ânions tóxicos, é possível que alguns destes permaneçam não detectados aumentando assim os possíveis riscos à saúde (VELIZAROV, 2004).

O nitrato, devido a sua alta solubilidade em água, é possivelmente o contaminante das águas subterrâneas mais difundido no mundo, causando problemas de produção de água potável e distúrbios ecológicos. A presença de concentrações elevadas de nitrato em águas para fins de consumo humano está associada a vários sintomas adversos à saúde, tais como o desenvolvimento de metemoglobinemia, especialmente em crianças, e potencial formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas em pessoas adultas.

Tendo em vista os vários problemas de saúde associados à presença de íons nitrato no organismo, a Organização Mundial da Saúde recomenda a quantidade ingerida máxima de 0,3 mg de íons nitrato por kg de massa corporal. Segundo a União Européia o nível aceitável de íons nitrato em água potável é de 50 mg.L^{-1} , enquanto que para Agência de Proteção Ambiental Norte Americana o nível é de 10 mg.L^{-1} (BROSEUS *et al.*, 2009). Segundo a Portaria N° 518, de 25 de Março de 2004 do Ministério da Saúde o nível aceitável de íons nitrato é de 10 mg.L^{-1} (BRASIL, 2004).

De acordo com diversos estudos, os métodos mais utilizados para a remoção ou redução de íons nitrato em soluções aquosas incluem desnitrificação química usando ferro zero - valente (Fe^0), magnésio zero - valente (Mg^0), troca iônica, osmose inversa, eletrodialise, desnitrificação catalítica e desnitrificação biológica. Geralmente, osmose inversa, troca iônica e processos de eletrodialise são

considerados as melhores tecnologias disponíveis para o tratamento de águas contaminadas por nitrato. No entanto, o problema relacionado ao excesso de nitrato no meio ambiente é parcialmente resolvido, visto que essas técnicas produzem efluentes concentrados em nitrato ocasionando um sério problema de disposição (SOARES, 2000).

Por se tratar de um processo inespecífico as técnicas de sorção podem ser empregadas em amplos espectros de tratamento, mesmo quando a composição química da corrente não é completamente conhecida (FREEMAN, 1997).

Do ponto de vista ambiental, as técnicas de sorção possuem grande aceitação devido à capacidade dos sólidos sorventes em remover efetivamente poluentes presentes em correntes gasosas ou líquidas.

O carvão ativado apresenta-se como uma alternativa técnica e economicamente viável para processos de sorção, por ser obtido a custos acessíveis e apresentar uma elevada área superficial, da ordem de 100 a 3.000 m².g⁻¹.

A superfície do carvão ativado comercial em sua forma natural apresenta-se carregada negativamente em um amplo espectro de pH. Diante deste fato, o uso de carvão ativado comercial em sua forma natural não é indicado para o emprego em processos de sorção de ânions. Como uma alternativa para tornar viável a utilização deste sólido FÉRIS (2005) propôs a modificação química da superfície do carvão ativado comercial, de forma a torná-lo positivamente carregado e propício à sorção de ânions. Resultados demonstram que a técnica apresenta eficiência acima de 60%.

O modelo teórico de isoterma mais simples para a sorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (Equação 01) (LANGMUIR, 1918). Tal modelo foi desenvolvido para representar a sorção química em diferentes sítios de sorção. Esse modelo considera que:

- as moléculas são sorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- cada sítio pode sorver apenas uma molécula;
- todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- não há interações entre as moléculas sorvidas em sítios vizinhos.

$$Q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (01)$$

Onde: Q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em (mg.g⁻¹); $q_{m\acute{a}x}$ constante de capacidade máxima de sorção, expressa em (mg.g⁻¹); K_L constante de energia de sorção, expressa em (L.mg⁻¹); e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg.L⁻¹).

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L (Equação 02), que é uma constante adimensional definida conforme a equação (02).

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_m) \quad (02)$$

Onde: C_m é a maior concentração inicial do analito em solução e K_L é a constante relacionada à energia de sorção (constante de Langmuir).

Os valores de R_L indicam a natureza da isoterma. Se $R_L > 1$ a sorção não é favorável; se $R_L = 1$ a sorção é linear; se $0 < R_L < 1$ a sorção é favorável e se $R_L = 0$ a sorção é irreversível.

A isoterma de Freundlich (Equação 03) é uma expressão empírica. É possível observar na equação dessa isoterma que não há limite para a capacidade de sorção, pois a quantidade sorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta. Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste, particularmente para a adsorção de líquidos (MCCABE *et al.* 1993).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (03)$$

Onde: Q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em (mg.g⁻¹); K_f capacidade de sorção, expressa em (mg.g⁻¹)(L.mg⁻¹)^{1/n}; e C_e concentração do íon em equilíbrio, expressa em (mg.L⁻¹).

O desafio relativo à técnica de sorção de ânions são os métodos complexos para a regeneração do carvão ativado utilizado no processo. A economia relacionada ao processo de sorção depende muito da reutilização do carvão ativado. O alto custo e a falta de possibilidade para reciclagem de recursos sorvidos pelo carvão tornam o processo muitas vezes inviável.

Existem vários métodos estabelecidos para a regeneração de carvão ativado saturado com ânions que foram apresentados no passado e vêm sendo constantemente estudados, como a regeneração térmica (SALVADOR & JIMÉNEZ, 1996), regeneração oxidativa por via úmida (SHENDE & MAHAJANI, 2001), com solventes (COONEY *et al.*, 1992), eletroquímica (WENG & HSU, 2008) com fluido supercrítico (BENSEBIA *et al.*, 2010), irradiação de microondas (LIU & HAN, 2007) e regeneração biológica (WALKER & WEATHERLEY, 1998). Dentre as diferentes técnicas de regeneração, cada uma apresenta respectivas características e área de uso prática. No entanto os custos associados representam o fator limitante para uma maior aplicação destes métodos.

Mesmo em pequena escala, SAN MIGUEL *et al.* (2001) relatam que a regeneração térmica é a técnica mais utilizada na recuperação de carvão saturado. Essa prática apresenta desvantagens, como a demanda elevada de energia devido às altas temperaturas empregadas no processo bem como uma quantidade considerável de carvão (5-15%) é perdida durante a regeneração pelo atrito e pela lavagem.

Geralmente os processos de regeneração de carvão por solventes são aplicados a métodos de sorção reversíveis, tais com tratamento de efluentes com altas concentrações de ânions e efluentes contendo sorbatos de elevados valores comerciais.

GUO *et al.* (2011) destacam algumas vantagens e desvantagens na prática da regeneração de carvão por solventes. Vantagens: 1) o processo pode recuperar facilmente substâncias úteis; 2) a reativação do sólido sorvente pode ser realizada na mesma torre de sorção/regeneração; 3) facilidade de aplicação prática e 4) menor perda de massa de carvão. Desvantagens: 1) o solvente muitas vezes pode fazer vários poluentes se tornarem dessorvidos; 2) a regeneração não é completa devido aos poros do carvão estar ocupados por ar, afetando a taxa de recuperação e 3) necessidade de recuperação do solvente.

O presente trabalho está voltado à investigação da capacidade de reutilização o de carvão ativado comercial

modificado superficialmente por CaCl_2 saturado com nitrato e regenerado com solventes. O estudo tem por objetivo analisar como sucessivos ciclos de regeneração de carvão saturado com nitrato (NO_3^-) afetam a capacidade de sorção. Nesta pesquisa foram estudados como agentes de dessorção dois solventes, ácido clorídrico (HCl) e álcool metílico (CH_3OH).

2. Materiais e Métodos

2.1. Especificações dos reagentes e do sorvente

Para este trabalho foi utilizado como sólido sorvente carvão ativo comercial, com granulometria entre 1 e 2 mm (Synth). Como sorvato foi utilizado nitrato de sódio (Dinâmica 99 %, PA-ACS). Na modificação química superficial do carvão fez-se uso de cloreto de cálcio dihidratado (Vetec-PA). Como agente regenerador (dessorvente) foi utilizado ácido clorídrico (Vetec PA) e álcool metílico (Próton química 99,85%, PA-ACS).

2.1. Ensaios de sorção/regeneração

Foram realizados ensaios em escala laboratorial objetivando completar o ciclo de sorção/regeneração para o carvão ativado modificado com CaCl_2 , utilizado como sorvente. Ensaios de sorção em condições determinadas por FÉRIS (2005) e VOLTOLINI (2006) foram realizados, sendo o sólido sorvente saturado (2g), tratado posteriormente com solvente para dessorção do nitrato. Posteriormente, o sorvente foi submetido à lavagem com água destilada e deionizada para retirar o solvente aderido fisicamente à superfície do sólido. Na sequência, o sólido foi submetido a novo ensaio de sorção, passando por novo ciclo de dessorção de nitrato com solvente. Para o HCl foram realizados experimentos com concentrações de 20 e 10 mg.L^{-1} e para o CH_3OH concentração de 20 mg.L^{-1} . O presente estudo considerou 7 ciclos de sorção/regeneração. A Figura 1 apresente um diagrama esquemático do processo.

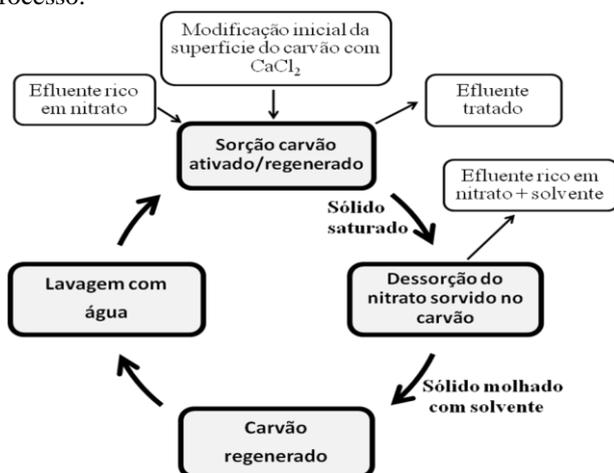


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de sorção/regeneração utilizado neste trabalho.

2.3. Solução Sintética de Nitrato

Foram preparados 1000 mL de uma solução-mãe de 500 mg.L^{-1} de NO_3^- a partir de nitrato de sódio (NaNO_3) pós-secagem em estufa por 24 horas, na temperatura de

105 °C. Para tanto, pesou-se 0,6854 g de NaNO_3 seco e dissolveu-se com água destilada e deionizada. Após completa dissolução do sal, transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, acrescentou-se 2 mL de triclorometano {para uma melhor conservação conforme recomendado no Standard Methods (2000)} e o volume foi completado com água destilada e deionizada. Todas as soluções utilizadas nos processos de sorção foram preparadas a partir desta solução mãe.

2.4. Modificação Química Superficial do Carvão

Foram preparados 1000 mL de uma solução de 2000 mg.L^{-1} de CaCl_2 dihidratado. A solução preparada foi posta em um béquer de 1000 mL, este foi acondicionado em equipamento de teste de jarros. Com o equipamento ligado adicionou-se 10 g de carvão granulado ativado. A solução com o carvão ficou sob agitação por 1 hora. Logo após, filtrou-se a solução. O carvão retido pelo filtro foi submetido à secagem por 24 horas, em temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$).

2.5. Soluções de regeneração

Para regeneração do carvão saturado foram preparadas soluções de HCl com concentração igual a 10 e 20 mg.L^{-1} e soluções de álcool metílico com concentração de 20 mg.L^{-1} .

2.6. Determinações das condições ótimas de sorção

Experimentos foram realizados para determinar as melhores condições de sorção associadas ao pH, à concentração de sólido sorvente, ao tempo de residência, bem como a determinação da capacidade de sorção.

2.6.1. Determinação do pH

Para estabelecer o pH ótimo do processo de sorção para a remoção do nitrato foram preparadas amostras para realização de ensaios em pH 2, 4, 6, 8 e 10. Em cinco frascos foram adicionados 200 mL da solução de nitrato (10 mg.L^{-1}) e a concentração de sorvente determinada para os ensaios (5,0 g.L^{-1}). O pH foi ajustado conforme pré-estabelecido para cada ensaio. Os frascos foram agitados por 20 min. no Agitador de Wagner e o pH foi medido em intervalos regulares, a fim de mantê-lo constante para cada ensaio. As soluções foram então filtradas e analisadas por espectrofotometria UV/VIS para determinação da concentração de nitrato. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

2.6.2. Determinação do tempo de residência

Com o parâmetro ótimo de pH determinado foram realizados testes de tempo de residência para a remoção de nitrato no processo de sorção. A solução de 200 mL de nitrato (10 mg.L^{-1}) foi agitada com 5,0 g.L^{-1} de sorvente e o pH ajustado. Os frascos foram agitados nos tempos pré-determinados 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Após, as soluções foram filtradas e analisadas no UV/VIS. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

2.6.3. Determinação da concentração de sólido sorvente

Para este estudo foram utilizadas diferentes concentrações de sólido sorvente (2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 17,5 g.L⁻¹) para 200 mL de solução de nitrato (10 mg.L⁻¹) na realização dos ensaios de sorção. O pH e o tempo ideal de sorção para esta etapa foram ajustados de acordo com os resultados obtidos em relação a estas variáveis. Em seguida, os frascos foram agitados no Agitador de Wagner. Após, as soluções foram filtradas e analisadas no UV/VIS. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

2.6.4. Isotermas de equilíbrio de sorção

A isoterma de sorção para íons NO₃⁻ presente em solução foi construída através da realização de ensaios padrões de sorção com variação da concentração de nitrato na solução (5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25 mg.L⁻¹). A concentração de sólido sorvente foi 5,0 g.L⁻¹, o pH 6,0 e o tempo de sorção 30 min. para todos os ensaios.

2.7. Ensaios de sorção

Testes de sorção foram realizados com 2 g de carvão granular (1-2 mm) adicionados em 200 mL de solução de nitrato com concentração de 10 mg.L⁻¹. Os testes foram realizados a temperatura ambiente, pH 6,0, tempo de sorção 30 min., sob agitação constante no Agitador de Wagner (MARCONI modelo MA 160BP). Ao final, a solução foi filtrada e a concentração residual de nitrato determinada por espectrofotometria na região do ultravioleta (200 nm) como descrito no Standard Methods (2000).

3. Resultados e Discussão

3.1 Determinações das condições experimentais de sorção

3.1.1 Determinação do pH ótimo de sorção

A Figura 2 apresenta o efeito do pH na sorção dos íons nitrato pelo carvão ativado modificado com CaCl₂, onde cada ponto representa uma triplicata de ensaios.

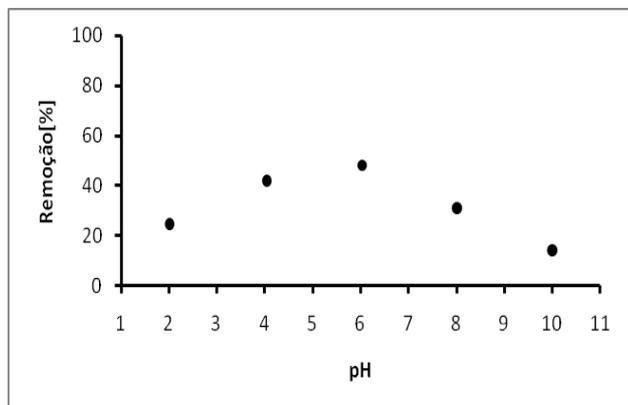


Figura 2. Efeito do pH na remoção de nitrato via sorção. Condições: tempo de residência 20 min., concentração de sólido sorvente 5,0 g.L⁻¹, 200 mL de solução com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de nitrato.

O ensaio com a solução ajustada no pH 6 apresentou maior eficiência na sorção de nitrato presente na amostra pelo sólido sorvente, com 48,2% de remoção. A concentração residual de nitrato nesta solução foi 5,19 mg.L⁻¹. O ajuste de pH 6 da amostra, associada ao tempo de sorção e a concentração do sorvente, possibilitou uma maior acumulação de íons nitrato na superfície física do carvão (sorvente). Com base neste resultado o pH para os experimentos foi fixado em pH 6,0.

3.1.2 Determinação do tempo ótimo de sorção

Este estudo foi realizado objetivando determinar o tempo ótimo de residência para o carvão ativado e modificado usado na sorção de íons nitrato em solução aquosa, utilizando o parâmetro pH 6,0 determinado anteriormente.

Podem ser observados na Figura 3 que, aumentando o tempo de residência, a eficiência de remoção de nitrato aumenta de forma rápida-moderada até determinado período. Quando o tempo de sorção atinge 30 min., no entanto, a eficiência de remoção cresce lentamente. Isto pode ser explicado, provavelmente, por uma análise dos sítios ativos presentes na superfície do carvão. Inicialmente têm-se todos os sítios ativos livres na superfície do carvão resultando em uma rápida sorção. Ao serem ocupados pelo nitrato os sítios livres tendem a diminuir, chegando próximo ao ponto de saturação do sorbato sorvido no carvão. A saturação estabelece o equilíbrio entre a sorção e a desorção do nitrato no sorvente. Possivelmente para este caso, como pode ser observado na Figura 3, o equilíbrio seja atingido em um longo período de tempo. Um fato que caracteriza e explica isto, está relacionado com a difusão do nitrato através dos microporos do carvão. Os resultados mostram que o tempo de residência neste caso, mesmo não atingindo o equilíbrio, pode ser considerado 30 min. A partir deste tempo a eficiência na remoção foi pequena comparada ao tempo no processo, sendo assim, o tempo ótimo para sorção de nitrato em solução aquosa via carvão ativado e modificado, foi estabelecido em 30 min.

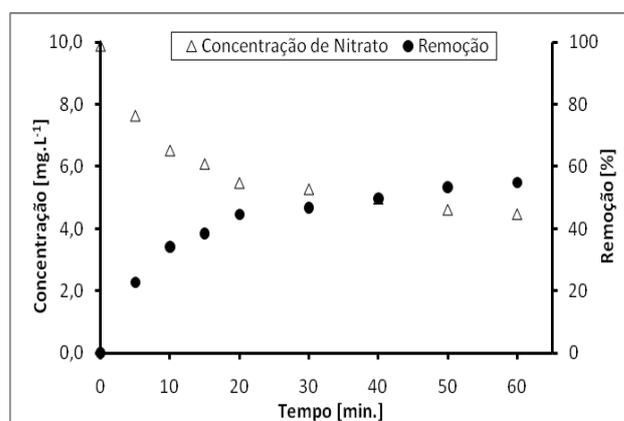


Figura 3. Efeito do tempo ótimo de residência na remoção de nitrato. Condições: pH 6,0, concentração de sólido sorvente 5,0 g.L⁻¹, 200 mL de solução com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de nitrato.

3.1.3 Determinação da concentração de sólido sorvente

A influência da quantidade de carvão ativado e modificado sobre a eficiência de remoção de nitrato em solução via sorção foi determinada em parâmetros de pH 6,0 e tempo de residência (sorção) de 30 min., adicionando diferentes quantidades de carvão ativado em 200 mL de solução contendo 10 mg.L⁻¹ de nitrato. A figura 4 mostra que com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a eficiência na remoção de nitrato aumenta gradativamente. Quando a concentração de sólidos sorventes atinge 15 g.L⁻¹, a remoção alcança um valor máximo de 78%. Passando deste ponto, as quantidades crescentes de carvão ativado no sistema não causam qualquer mudança aparente. No entanto, do ponto de vista econômico do processo, com concentração de sólido sorvente próximo a 10 mg.L⁻¹, são alcançados 70,7% de remoção do nitrato, que comparada com o parâmetro máximo de remoção 78% obtido em 15 mg.L⁻¹ de sólido sorvente, essa diferença na remoção não justifica o aumento da concentração de sorvente de 10 para 15 mg.L⁻¹.

Estes resultados podem ser explicados por avaliação da área de sorção. O aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema causa o aumento da área de sorção, sendo assim, o teor de nitrato na solução é reduzido. Quando o sorbato na solução ficou abaixo de 2,18 mg.L⁻¹, continuando a aumentar a quantidade de sorvente, este não exerceu influência sobre a remoção. Desta forma a concentração de sólido sorvente foi determinada ideal para 10 mg.L⁻¹.

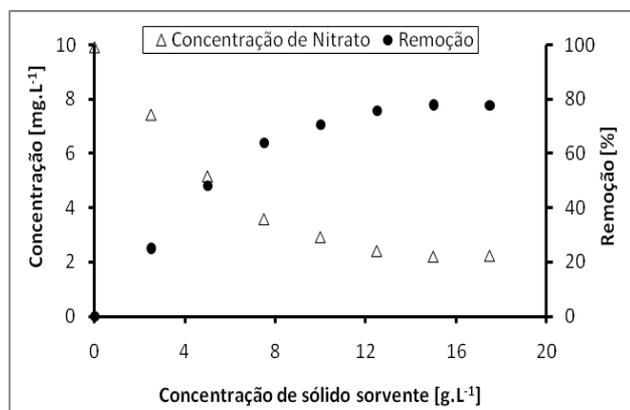


Figura 4: Efeito da variação da concentração de sorvente na remoção de nitrato. Condições: pH 6,0, tempo de sorção 30 min., 200 mL de solução com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de nitrato. Cada ponto representa uma triplicata de ensaios.

3.1.4 Determinação das isotermas de sorção

A Figura 5 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir e os dados experimentais do equilíbrio de sorção do nitrato. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para a sorção do nitrato em solução aquosa são apresentados na Tabela 1.

Para prever se a sorção do nitrato em solução aquosa foi favorável ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo.

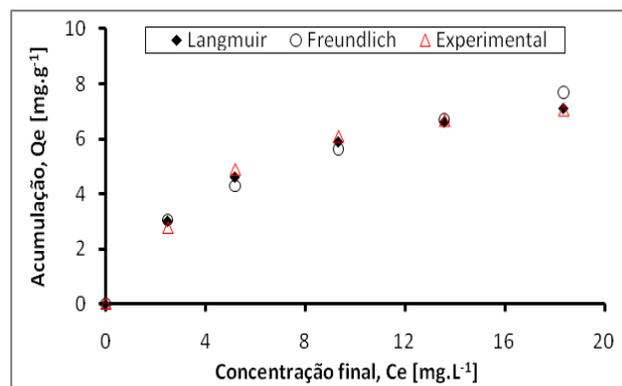


Figura 5. Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados experimentais de sorção de nitrato em carvão ativado. Condições: pH 6,0, tempo de sorção 30 min., concentração de sólido sorvente 5 g.L⁻¹.

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e análise estatística para a sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl₂.

	Langmuir	Freundlich
q_{max} (mg.g ⁻¹)	9,0498	$K_f [(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}]$ 2,0156
K_L	0,2012	n 2,1772
R_L	0,1637	R^2 0,9299
R^2	0,9937	s 0,1068
s	0,0171	% Erro 6,7133
% Erro	3,1875	

O modelo de Freundlich analisado graficamente pela Figura 5 mostrou-se ter uma forma favorável ao processo. Sendo um modelo baseado em equações empíricas, onde não há limites para a capacidade de sorção com o aumento da concentração de sorbato na solução, o equilíbrio nunca é atingido. Neste caso, devido ao experimento realizado não ter atingido o equilíbrio, favorece o modelo. Outro aspecto favorecendo o modelo de Freundlich foi demonstrado por TREYBAL (1981) através de cálculos matemáticos, onde n (constante empírica de Freundlich) estando entre 1 e 10 representa sorção favorável. Pelas análises estatísticas mostradas na Tabela 1, o modelo não apresentou bons resultados de R^2 , desvio padrão e erro médio percentual absoluto, o que deixa o modelo não adequado em representar os dados experimentais.

O modelo de Langmuir analisado graficamente pela Figura 5 também mostrou ter forma favorável ao processo. Os melhores ajustes foram obtidos através deste modelo, com $R^2 = 0,9937$, desvio padrão de 0,0171 e um erro médio percentual absoluto de 3,1875%, demonstra estatisticamente o favorecimento do modelo. Ainda é importante destacar que o valor de K_L (constante de energia de sorção ou afinidade) indica uma grande afinidade entre o carvão ativado modificado e o nitrato, pois quando $K_L.C_i > 1$ o processo é favorável com boa afinidade. Outro dado importante a ser verificado é o valor calculado para R_L (parâmetro de equilíbrio). No processo de sorção de nitrato em meio aquoso estudado, o valor para R_L foi de 0,1637 o que mostra que a sorção foi favorável e o processo é reversível. Assim sendo, o

modelo caracterizado por melhor representar os dados experimentais foi Langmuir.

3.2 Determinação e estudo dos ciclos de regeneração

Para investigar a capacidade de reutilização do carvão ativado saturado após regeneração, consecutivos experimentos de regeneração/sorção (ciclos) foram realizados utilizando carvão ativado, modificado inicialmente com CaCl_2 .

A Figura 6 mostra o percentual de remoção e a concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração. A capacidade de remoção do sorvente diminui gradualmente a cada ciclo regenerativo, e pode ser determinada quantitativamente analisando a concentração de nitrato na fase aquosa, que aumenta gradualmente. Essa diminuição no percentual de remoção pode ser explicada pelas seguintes razões: (1) remoção incompleta do nitrato na fase sólida; (2) reações na superfície do sorvente, principalmente oxidações que reduzem significativamente a população de mesoporos (SALAME & BANDOSZ, 1999); (3) redução do cálcio na superfície, utilizado na modificação do carvão; (4) o tempo de dessorção insuficiente para o processo; (5) dessorção de substâncias da natureza ou estrutura do carvão (GUO *et al.*, 2011).

Tabela 2. Percentual de eficiência na regeneração de carvão ativado modificado com CaCl_2 , saturado com nitrato e dessorvido por solventes.

Ciclos Regenerativos	% Eficiência na Regeneração		
	HCl 20 [mg.L ⁻¹]	HCl 10 [mg.L ⁻¹]	CH ₃ OH 20 [mg.L ⁻¹]
0	100,00	100,00	100,00
1	93,99	88,68	83,89
2	81,16	72,93	58,98
3	72,89	64,26	40,61
4	69,86	62,06	35,41
5	65,60	56,98	31,40
6	58,80	51,19	31,05
7	56,32	48,20	29,71

Pode ser visto na Figura 6c que o CH_3OH não apresentou resultados satisfatórios nos ciclos regenerativos. Já no segundo ciclo, a concentração de nitrato na fase aquosa foi superior à quantidade removida. Contudo, após sete ciclos consecutivos, a eficiência na regeneração para CH_3OH que pode ser vista na Tabela 2 foi de 29,71 %.

Melhores resultados foram obtidos com HCl, apresentados na Figura 8a e Figura 8b. A Figura 8b apresenta valores para regeneração do carvão ativado dessorvido com solução de 10 mg.L⁻¹ de HCl. Observou-se que a partir do terceiro ciclo regenerativo a concentração de nitrato na fase aquosa foi maior que a quantidade removida. Na Tabela 2 é possível verificar que a eficiência para este caso, após sete ciclos consecutivos de regeneração foi 48,20 %. Contudo, o melhor desempenho no processo de regeneração para carvão ativado saturado com nitrato está associado a concentrações de HCl igual a 20 mg.L⁻¹, Figura 6a. A eficiência na regeneração para este

caso, conforme Tabela 2, foram 56,32% depois de sete ciclos regenerativos.

Para os três casos mostrados na Figura 6, a remoção não estabilizou com os ensaios realizados, ou seja, aumentando o número de ciclos regenerativos, a concentração de nitrato na fase líquida nunca seria igual à concentração inicial. Entretanto, foi considerado que após sete ciclos regenerativos, atingindo eficiência próxima de 50% o processo torna-se inviável.

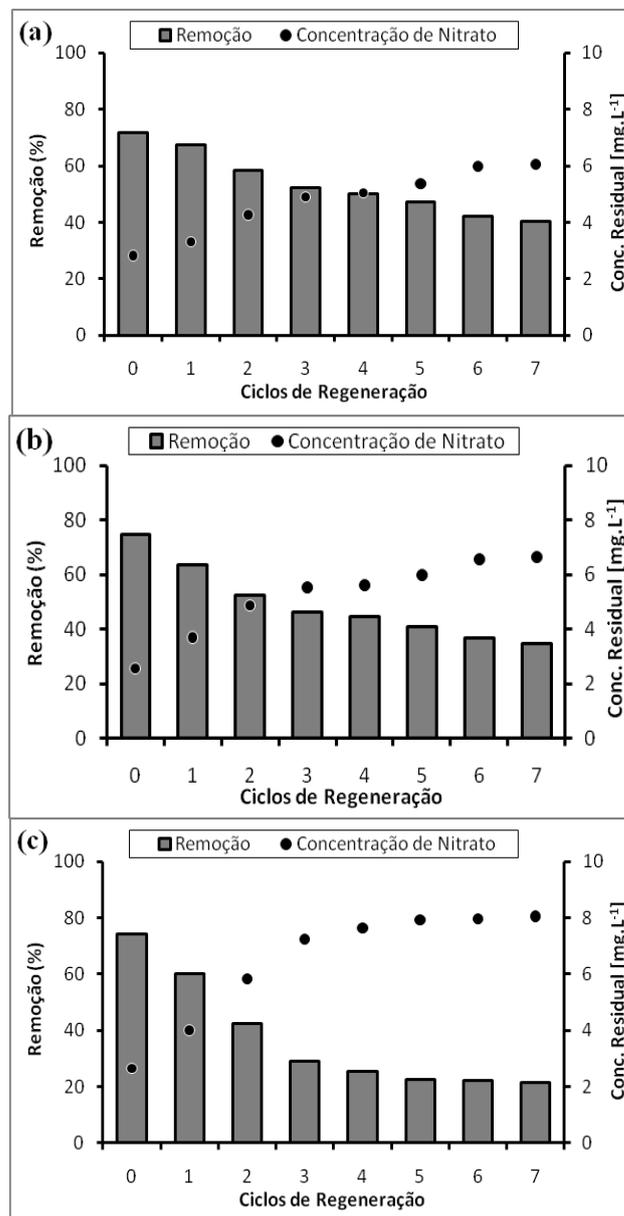


Figura 6. Remoção % de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. (a) dessorção com solução de HCl 20 mg.L⁻¹; (b) dessorção com solução de HCl 10 mg.L⁻¹; (c) dessorção com solução de CH_3OH 20 mg.L⁻¹.

Condições para sorção: pH 6,0, tempo de sorção 30 min., concentração de sólido sorvente 10 g.L⁻¹ e 200 mL de solução com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ de nitrato. Condições para dessorção: tempo 30 min. e 200 mL de solução solvente.

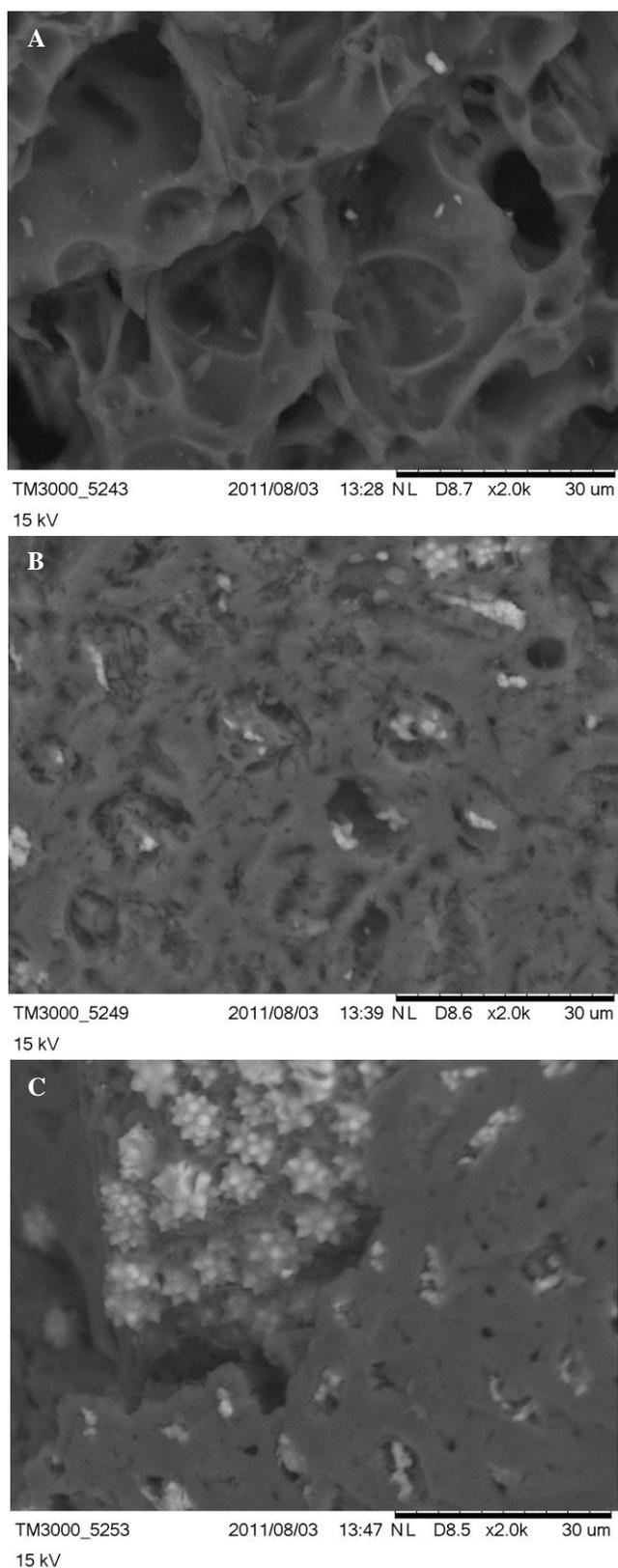


Figura 7. Micrografia: (A) Carvão ativado modificado com CaCl_2 ; (B) Carvão ativado modificado com CaCl_2 analisado após 7 ciclos regenerativos com HCl ; e (C) Carvão ativado modificado com CaCl_2 analisado após 7 ciclos regenerativos com CH_3OH .

As micrografias eletrônicas de varredura e as análises elementares superficiais foram importantes ferramentas no estudo dos ciclos regenerativos, principalmente na parte superficial micrográfica do sorvente.

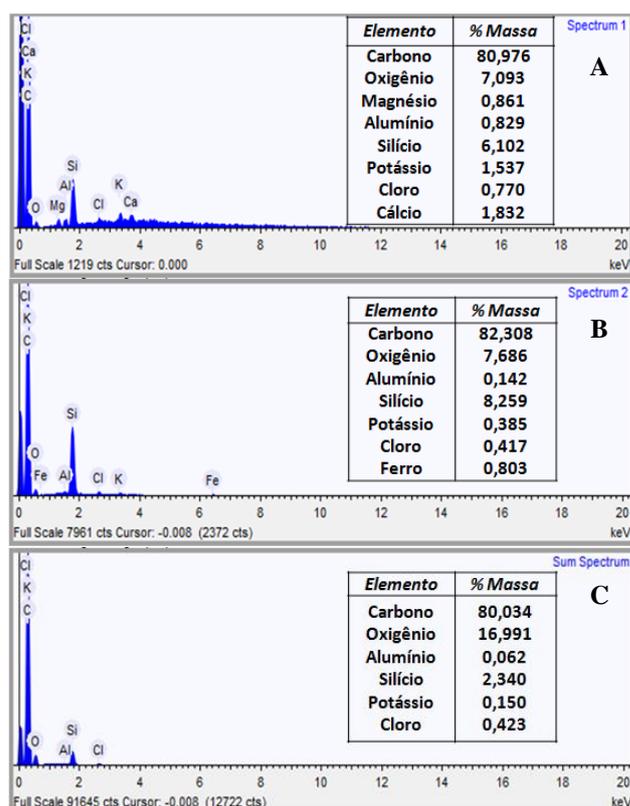


Figura 8. Resultados da análise elemental MEV-EDS na superfície de: (A) Carvão ativado modificado com CaCl_2 ; (B) Carvão ativado modificado com CaCl_2 analisado após 7 ciclos regenerativos com HCl ; e (C) Carvão ativado modificado com CaCl_2 analisado após 7 ciclos regenerativos com CH_3OH .

As micrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado apresentaram algumas diferenças externas aparentes na morfologia da superfície dessas amostras. Por exemplo, na Figura 7A é possível observar uma superfície irregular, desordenada e rugosa, caracterizando uma grande área superficial, diferentemente das superfícies das Figuras 7B e 7C que apresentam superfícies mais lisas, porém, observa-se a presença de corpos globulares característicos de sílica que contém aglomerações pontiagudas e cônicas. Aparentemente o solvente remove a parte desordenada do carvão ativado deixando à amostra a sílica.

As análises elementares superficiais apresentadas na Figura 8 revelam a heterogeneidade das amostras. A Figura 8A apresenta cálcio nos resultados da análise EDS, isto indica que a modificação superficial do carvão ativado foi efetiva. Não aparece na composição elemental qualquer indício de nitrogênio, o que indicaria a sorção não regenerativa. Isso pode ser explicado por três motivos: à quantidade de nitrato que permanece sorvido no carvão é muito pequena, essa quantidade pode estar sorvida no interior do carvão ativado ou o solvente remove todo o nitrato sorvido.

4. Conclusão

Este estudo apresenta como resultados o potencial de regeneração do carvão ativado modificado superficialmente com CaCl_2 via ciclos regenerativos sucessivos possíveis atingidos por solventes.

Os parâmetros de pH e tempo de residência

confirmam os valores encontrados por FÉRIS (2005). A sorção de nitrato via carvão ativado é dependente do pH da solução, determinado um pH 6,0 para a máxima eficiência na remoção. O tempo de residência encontrado foi 30 min., aonde obtivemos os melhores resultados no processo.

A concentração de sólido sorvente ideal em que se assumiu a melhor condição de sorção foi 10 g.L⁻¹, até essa concentração a remoção foi significativa, e após, não obtivemos mudanças consideráveis.

O melhor ajuste das isoterms foi obtido pelo modelo de Langmuir, determinado para fornecer o melhor ajuste dos dados experimentais para sorção de nitrato.

A possibilidade de regeneração é uma das principais vantagens do uso de carvões ativados como sorventes, e podem reduzir custos de aplicação. Neste contexto, HCl apresentou bons resultados na dessorção de carvão ativado saturado com nitrato, sob condições de tempo 30 min. e concentração 20 mg.L⁻¹, após sete ciclos regenerativos a eficiência alcançada foi de 56,32%.

As análises MEV-EDS confirmaram a presença de cálcio no carvão ativado modificado, antes dos processos regenerativos. Após as regenerações não apresentou cálcio na superfície do carvão ativado, justificando a redução na capacidade de remoção de nitrato no processo.

5. Referências

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and waste water. 23 ed. Washington, 2000.
- BENSEBIA, B.; DAHMANI, A.; BENSEBIA, O.; BARTH, D. Analysis of the kinetics of regeneration of bidispersed activated granular carbon, by supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 54, p. 178-189, 2010.
- BRASIL. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm> Acesso em: 10 set. 2011.
- BROSÉUS, R.; CIGANA, J.; BARBEAU, B.; MARTINEZ, C.D.; SUTY, H. Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionization. *Desalination*, v. 249, p. 217-223, 2009.
- 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. *Brazilian Journal of Material Science and Engineering*, v. 7, p. 61-69, 2005.
- FREEMAN, H. M. *Standard Handbook Of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. McGraw-Hill, 1997.
- GUO, D.; SHI, Q.; HE, B.; YUAN, X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1788-1793, 2011.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LIU, X.; YU, G.; HAN, W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution, *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 746-751, 2007.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1993.
- SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 210, p. 367-374, 1999.
- SALVADOR, F.; JIMÉNEZ, C.F. A new method for regenerating activated carbon by thermal desorption with liquid water under subcritical conditions, *Carbon*, v. 34, p. 511-516, 1996.
- SAN MIGUEL, G.; LAMBERT, S.D.; GRAHAM, N.J.D. The regeneration of field spends activated carbons, *Water Research*, v. 35, p. 2740-2748, 2001.
- SHENDE, R.V.; MAHAJANI, V.V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye, *Waste Management*, v. 22, p. 73-83, 2002.
- SOARES, M.I.M. Biological denitrification of groundwater, *Water Air Soil Pollut*, v. 123, p. 183-193, 2000.
- TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*, third ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
- VELIZAROV, S.; CRESPO, J.G.; REIS, M.A. Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes. *Rev. Environ. Sci. BioTechnol.* v. 3, p. 361-380, 2004.
- VOLTOLINI, M. *Estudo de modificação da superfície do carvão ativado para sorção de nitrato em águas contaminadas*. 2006. 49f. Monografia, Universidade Luterana do Brasil, Porto Alegre, 2006.
- WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Bacterial regeneration in biological activated carbon systems, *Trans IChemE*, v. 76, p. 177-182, 1998.
- WENG, C.H.; HSU, M.C. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*, v. 64, p. 227-236, 2008.