

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Sorção de Nitrato em Carvão Ativado
Tratado com CaCl_2 : Estudo de Ciclos de
Sorção/Regeneração**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Odivan Zanella

PORTO ALEGRE
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Sorção de Nitrato em Carvão Ativado
Tratado com CaCl_2 : Estudo de Ciclos de
Sorção/Regeneração**

Odivan Zanella

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de
Transporte e Operações Unitárias

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris

Co-orientadora:

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl_2 : estudo de ciclos de sorção/regeneração*, elaborada por Odivan Zanella, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Elvis Carissimi

Prof. Dr. Ivo Homrich Schneider

Dr. Alexandre Hahn Englert

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seus professores e funcionários, pela completa estrutura oferecida na qualidade de recursos e serviços.

Aos professores, Prof^a Dr^a Liliana Amaral Féris e Prof^a Dr^a Isabel Cristina Tessaro, pela orientação, dedicação, apoio e ensinamentos prestados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais, minha irmã, meus dois irmãos e minha esposa, pelo amor e apoio que sempre deram.

Aos colegas de mestrado e de laboratório, pelas valiosas colaborações.

Aos funcionários, Marcos, Tatiana e Patricio.

Aos demais familiares e amigos.

Dedico este trabalho à “*Paoline*” nosso anjo.

Odivan Zanella

Resumo

O nitrato (NO_3^-) é um íon inorgânico que está presente naturalmente no meio ambiente, sendo a forma mais estável do nitrogênio oxidado. 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. Neste contexto, o objetivo deste estudo consiste em investigar a capacidade de sorção do carvão granular comercial ativado, modificado quimicamente com CaCl_2 , para remoção de nitrato em soluções aquosas e avaliar a capacidade de regeneração do sorvente em diferentes condições. Com esta finalidade foram realizados ensaios de sorção e de dessorção predeterminando as melhores condições de processo: pH, tempo de residência e concentração de sólido sorvente. Ainda, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. Na dessorção do carvão ativado saturado com nitrato foram empregadas soluções de HCl , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, NaOH , CaCl_2 e H_2O . Os ensaios de sorção resultaram nos parâmetros ótimos do processo de sorção: pH 6,0, tempo de 30min e concentração de sorvente igual a 20 g.L^{-1} , utilizando soluções de nitrato com concentração inicial de 20 mg.L^{-1} . Para regeneração, o tempo de residência aplicado foi de 30 min, e foram utilizados 400 mL de solução CaCl_2 (2000 mg.L^{-1}). Nestas condições, foi possível realizar vinte ciclos de sorção/regeneração (S/R), obtendo-se 54% de remoção de nitrato ao final destes ciclos. Durante a regeneração foi monitorada a concentração de Ca^{2+} na solução de CaCl_2 , objetivando manter a sua concentração inicial. Após 20 ciclos (S/R), o sorvente foi regenerado com 50 mL de solução de HCl 100 mg.L^{-1} e, em outra batelada, 50 mL de H_2O 60°C . Foram realizados mais 20 ciclos S/R para o sorvente regenerado com HCl e 20 ciclos S/R para o sorvente regenerado com H_2O (60°C). Índices médios de 58% de remoção de nitrato foram alcançados para ambos os processos ao final dos 20 ciclos (S/R). Foram realizados um total de 60 ciclos (S/R) com remoção média de 55% ao final do último ciclo. O modelo de isoterma de sorção que melhor se ajustou os dados experimentais foi o modelo de Langmuir, que forneceu a constante de energia ou afinidade do processo e também a acumulação máxima de nitrato no sorvente.

Palavras-chave: sorção; regeneração; nitrato; carvão ativado.

Abstract

Nitrate (NO_3^-) is an inorganic ion which is present naturally in the environment, being the most stable form of oxidized nitrogen. Due to its high solubility in water, it is possibly the groundwater contaminant more widespread in the world, causing problems in the production of drinking water and ecological disturbances. In this context, the objective of this study is to investigate the sorption capacity of the commercial granular activated carbon, chemically modified with CaCl_2 to remove nitrate from aqueous solutions and to study the regeneration capacity of the sorbent under different conditions. For this purpose tests of sorption and desorption were carried out, determining the optimal process conditions: pH, residence time and concentration of solid sorbent. Further, equilibrium isotherms for this system were built. In the desorption process of activated carbon saturated with nitrate, water (60°C) and aqueous solutions of HCl , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, NaOH , CaCl_2 were employed. The best sorption conditions found in the experiments were as follow: pH 6.0, time 30 min and concentration of sorbent 20 g.L^{-1} , using nitrate solutions with initial concentration of 20 mg.L^{-1} . For regeneration tests, the residence time was set as 30 min, using 400 mL of CaCl_2 2000 mg.L^{-1} to keep Ca^{2+} in solution. Therefore, it was possible to perform twenty cycles of sorption/regeneration (S/R), yielding 54% nitrate removal at the end of these cycles. During regeneration, the concentration of Ca^{2+} in the CaCl_2 solution was monitored. After 20 S/R cycles, the sorbent was regenerated with 50 mL of HCl solution (100 mg.L^{-1}) or 50 mL of H_2O at 60°C . Additionally, more 20 cycles (S/R) were performed for the regenerated sorbent with HCl solution or H_2O (60°C). Maximum removal values of nitrate (58%) were achieved in both cases at the end of each 20 cycles (S/R). A total of 60 cycles (S/R) were performed, achieving nitrate removal of 55% at the end of the last cycle. The Langmuir sorption isotherm type was found to be the best fit to experimental data, providing the energy constant or affinity of the process and also the maximum accumulation of nitrate in the sorbent.

Keywords: sorption; regeneration; nitrate; activated carbon;

Sumário

Resumo.....	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas.....	xiv
Introdução.....	15
Revisão Bibliográfica	19
1.1. Poluição dos Recursos Hídricos.....	19
1.1.1. Origens e Consequências da Poluição das Águas por Nitrato	22
1.1.2. Tecnologias para a Remoção de Nitrato em Soluções Aquosas	27
1.2. Sorção.....	30
1.2.1. Breve Histórico da Adsorção Relatado por Dabrowski (2001)	30
1.2.2. Fenômeno de Sorção	31
1.2.3. Fatores que Influenciam a Sorção	35
1.2.4. Sólidos Sorventes	36
1.2.5. Carvão Ativado	39
1.2.6. Modificação da Superfície do Carvão Ativado.....	41
1.2.7. Isotermas de Sorção	44
1.2.8. Modelos de Isotermas de Sorção	47
1.2.9. Regeneração de Carvão Ativado.....	50
Metodologia Experimental	53

2.1. Sólido Sorvente	53
2.1.1. Determinação da Densidade Aparente do Carvão (d_a)	53
2.1.2. Determinação da Massa Específica do Carvão (ρ)	54
2.1.3. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	54
2.1.4. Determinação da Área Superficial	55
2.2. Sorvato	56
2.3. Preparo da Solução Sintética de Nitrato	56
2.4. Modificação Química Superficial do Carvão.....	57
2.5. Determinação do pH Ótimo de Sorção	57
2.6. Determinação do Tempo de Residência de Sorção.....	58
2.7. Determinação da Concentração de Sólido Sorvente para Sorção	58
2.8. Ensaios de Sorção/Regeneração.....	59
2.8.1. Ensaios de Sorção/Regeneração - Parte I.....	59
2.8.2. Ensaios de Sorção/Regeneração – Parte II.....	62
2.9. Isotermas de Sorção	63
2.10. Metodologia Analítica.....	64
2.10.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
2.10.2. Determinações de pH	65
2.10.3. Metodologia Analítica de Cálcio	66
2.10.4. Espectrofotometria UV/Visível.....	66
2.10.5. Validação do Método Analítico por Espectrofotometria UV/Visível....	67
2.10.6. Ajustes de Modelos aos Dados Experimentais	70
Resultados e Discussão.....	71
3.1. Caracterização do Sólido Sorvente	71
3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersa (EDS).....	73
3.1.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)	76
3.2. Ensaios de Sorção – Parte I.....	78
3.2.1. Determinação do pH Ótimo de Sorção	78
3.2.2. Determinação do Tempo Ótimo de Sorção	80
3.2.3. Determinação da Concentração de Sólido Sorvente	82
3.2.4. Ensaios Preliminares para Determinação do Tempo de Dessorção	83
3.2.5. Ensaios de Sorção/Regeneração (S/R) – Parte I	85
3.2.6. Estudo de Minimização de HCl Utilizado na Regeneração	92
3.3. Ensaios de Sorção – Parte II.....	93

3.3.1. Determinação do pH Ótimo de Sorção	94
3.3.2. Determinação do Tempo Ótimo de Sorção	96
3.3.3. Determinação da Concentração de Sólidos Sorventes (C_{ss}).....	97
3.4. Isoterma de Sorção	98
3.5. Ciclos de Sorção/Regeneração (S/R) – Parte II	107
3.6. Morfologia e Composição Elementar do Sorvente após Ciclos S/R.....	115
Conclusões e Sugestões	121
Referências Bibliográficas	125

Lista de Figuras

Figura 1.1. Crescimento populacional mundial (1890 – 1997) e fixação antropogênica de Nitrogênio.	24
Figura 1.2. Ciclo do nitrogênio – elementos importantes.	24
Figura 1.3. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto.	32
Figura 1.4. Representação esquemática das forças intermoleculares em um sólido sorvente.	33
Figura 1.5. Técnicas de modificação de carvão ativado.	42
Figura 1.6. Tipos de isotermas de sorção física para gases de acordo com IUPAC. B: formação de monocamada.	45
Figura 1.7. Sistema de classificação das isotermas S, L, H e C.	46
Figura 2.1. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração parte I.	61
Figura 2.2. Fotografia do Agitador de Wagner utilizado nos processos de sorção e dessorção.	61
Figura 2.3. Fotografia do aparato experimental utilizado para processo de dessorção com H ₂ O 60°C.	62
Figura 2.4. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração parte II.	63
Figura 2.5. Curva analítica para a quantificação de nitrato em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 200 nm.	68

Figura 3.1. Fotomicrografias das amostras de: A- carvão ativado e B - carvão ativado + CaCl ₂ .	73
Figura 3.2. Espectrogramas EDS para carvão ativado e carvão ativado + CaCl ₂ .	74
Figura 3.3. Fotomicrografia e espectrograma EDS com composição elementar para a amostra de carvão ativado modificado.	75
Figura 3.4. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão ativado comercial sem tratamento químico.	77
Figura 3.5. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão ativado com tratamento químico (CaCl ₂).	77
Figura 3.6. Remoção de nitrato em função do pH para o processo de sorção com carvão ativado modificado com as seguintes condições mantidas constantes: <i>t</i> : 20 min; <i>C_{ss}</i> : 5,0 g.L ⁻¹ ; <i>V₀</i> : 200 mL; <i>C_i</i> : 10 mg.L ⁻¹ (nitrato).	79
Figura 3.7. Concentração final de nitrato na solução residual e percentual de remoção em função do tempo nos experimentos com o carvão ativado modificado.	81
Figura 3.8. Concentração final de nitrato na solução residual e percentual de remoção em função da concentração de sorvente (<i>C_{ss}</i>) na remoção de nitrato para carvão ativado modificado.	83
Figura 3.9. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação ao percentual de remoção.	84
Figura 3.10. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação ao percentual de remoção.	84
Figura 3.11. Remoção percentual de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado modificado saturado. Dessorção com solução de NaOH 100 mg.L ⁻¹ .	85
Figura 3.12. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de C ₆ H ₈ O ₇ 100 mg.L ⁻¹ .	86
Figura 3.13. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com H ₂ O a 60°C.	87
Figura 3.14. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de HCl 10 mg.L ⁻¹ .	87
Figura 3.15. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de HCl 20 mg.L ⁻¹ .	88

Figura 3.16. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 20 mg.L^{-1}	89
Figura 3.17. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 2000 mg.L^{-1} utilizando sempre a mesma solução de dessorção (MS).....	90
Figura 3.18. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 2000 mg.L^{-1}	91
Figura 3.19. Remoção de nitrato em função do volume de dessorção para carvão ativado modificado.....	93
Figura 3.20. Efeito do pH na remoção de nitrato em solução aquosa via sorção, utilizando carvão ativado modificado. Condições: t : 30 min; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato).....	94
Figura 3.21. Efeito do tempo de sorção na remoção de nitrato em solução aquosa.	96
Figura 3.22. Efeito da variação da concentração de sólido sorvente (C_{ss}) na remoção de nitrato e na concentração final da solução residual.	97
Figura 3.23. Isoterma de sorção de NO_3^- em carvão ativado modificado com CaCl_2 .	99
Figura 3.24. Isoterma linearizada de Langmuir para sorção de NO_3^- em carvão ativado/ CaCl_2	100
Figura 3.25. Isoterma linearizada de Freundlich para sorção de NO_3^- em carvão ativado/ CaCl_2	100
Figura 3.26. Previsões teóricas pelos modelos de Langmuir e Freundlich e correspondentes dados experimentais de sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl_2	101
Figura 3.27. Fator de separação R_L em função da concentração inicial de nitrato utilizando como sorvente no processo de sorção carvão ativado modificado com CaCl_2 , T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$	106
Figura 3.28. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 1° ao 20°	107
Figura 3.29. Concentração de cálcio na solução de regeneração para os 20 primeiros ciclos de regeneração.	108
Figura 3.30. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 21° ao 40° – dessorção inicial com HCl 100 mg.L^{-1} .	110

Figura 3.31. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 21 ^o ao 40 ^o – dessorção inicial com H ₂ O 60°C.	110
Figura 3.32. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 21 ^o ao 40 ^o ciclo - dessorção inicial com HCl 100 mg.L ⁻¹	111
Figura 3.33. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 21 ^o ao 40 ^o ciclo - dessorção inicial com H ₂ O 60°C.	111
Figura 3.34. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 41 ^o ao 60 ^o – dessorção inicial com HCl 100 mg.L ⁻¹ .	113
Figura 3.35. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 41 ^o ao 60 ^o – dessorção inicial com H ₂ O 60°C.	113
Figura 3.36. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 41 ^o ao 60 ^o ciclo - dessorção inicial com HCl 100 mg.L ⁻¹	114
Figura 3.37. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 41 ^o ao 60 ^o ciclo - dessorção inicial com H ₂ O 60°C.	115
Figura 3.38. Fotomicrografia do carvão saturado após 20 ciclos S/R.	116
Figura 3.39. Fotomicrografia: A - carvão ativado saturado após 40 ciclos S/R e B - carvão ativado saturado após 60 ciclos S/R. Dessorção com HCl 100 mg.L ⁻¹ ao final do 20 ^o e 40 ^o ciclo.....	117
Figura 3.40. Fotomicrografia: A - carvão ativado saturado após 40 ciclos S/R e B - carvão ativado saturado após 60 ciclos S/R. Dessorção com H ₂ O ao final do 20 ^o e 40 ^o ciclo.	118
Figura 3.41. Fotomicrografia e espectrograma EDS com composição elementar para carvão ativado modificado.	119

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Diferenças entre sorção física e química.....	34
Tabela 1.2. Vantagens e desvantagens da modificação da superfície dos carvões ...	42
Tabela 1.3. Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.	48
Tabela 2.1. Resultados de exatidão e repetitividade para análise de pH.....	65
Tabela 2.2: Limites de detecção e quantificação, sensibilidade e nível de confiança para a quantificação de nitrato em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS.	69
Tabela 3.1. Características dos sorventes utilizados no estudo.....	72
Tabela 3.2. Composição elementar para os sorventes obtida por MEV-EDS.	75
Tabela 3.3. Efeito do pH na remoção de nitrato via sorção com carvão modificado.	78
Tabela 3.4. Balanço de massa para o cálcio envolvido nos processos.....	88
Tabela 3.5. Percentual de eficiência na regeneração de carvão ativado modificado com CaCl_2 , saturado com nitrato e dessorvido por diferentes agentes regenerativos.	92
Tabela 3.6. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e análise estatística para a sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl_2	101
Tabela 3.7. Valores para $q_{m\acute{a}x}$ e K_L para o processo de sorção de nitrato.....	106
Tabela 3.8. Balanço de massa para o NO_3^- nos 20 primeiros ciclos.	109
Tabela 3.9. Balanço de massa para o NO_3^- do 21º ao 40º ciclo.	112
Tabela 3.10. Balanço de massa para o NO_3^- do 41º ao 60º ciclo.	115
Tabela 3.11. Composição elementar para os sorventes após ciclos S/R obtida por MEV-EDS.....	118

Introdução

O acelerado crescimento da população ligado ao rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou muito a capacidade do homem de produzir bens que, por sua vez, têm melhorado seu padrão de vida. Por outro lado, todo este desenvolvimento também gerou um fenômeno secundário, a poluição, que atraído a atenção e atuação de muitas entidades pesquisadoras e protetoras do meio ambiente.

A poluição leva à deterioração do meio ambiente, que por sua vez, leva à deterioração da qualidade de vida do ser humano. Assim, melhoria na qualidade de vida proporcionada pelo desenvolvimento tecnológico tem causado efeitos negativos ao meio ambiente, principalmente se tratando dos recursos hídricos.

A água disponível para suprir as necessidades de subsistência das populações é dependente da região, podendo ser afetada pelo clima. Ainda, é passível de sofrer deterioração por efeito da atividade humana através do uso irracional da água e por descarte de esgotos domésticos e efluentes industriais não tratados. Portanto, essa disponibilidade é limitada.

Neste contexto, é de fundamental importância que se busque uma compatibilidade entre o uso racional dos recursos hídricos e a realidade de sua disponibilidade. Torna-se então necessária uma reformulação nos conceitos de uso e reuso de águas, bem como nos tratamentos e descartes de despejos domésticos e industriais. Por isso, um gerenciamento

adequado dos efluentes aparece como indispensável no que diz respeito à minimização dos impactos ambientais.

Entre a vasta gama de poluentes existentes, a poluição causada por íons nitrato constitui-se em um grande problema a nível mundial. Isto ocorre devido à diversidade de fontes geradoras, bem como ao fato de ser um dos íons de ocorrência natural com concentrações acima dos níveis máximos recomendado mais encontrados em corpos hídricos (ALABURDA, 1998; COTTA *et al.*, 2006; KOCOUREK, 2008).

A presença de nitrato em águas para fins de consumo (água potável) está associada a vários sintomas adversos à saúde humana, tais como o desenvolvimento de methemoglobinemia em crianças menores de 3 anos e em adultos que apresentam gastroenterites, anemia, parcelas do estômago removidas por meios cirúrgicos e em mulheres grávidas, podendo ser fatal em crianças com menos de 6 meses de vida quando administrado em concentrações maiores do que 10 mg.L^{-1} , e potencial disponibilidade para formação de nitrosaminas e nitrosamidas que são compostos carcinogênicos. Em plantas, o excesso de nitrato pode causar problemas estruturais como flacidez e aumento da porosidade nos seus tecidos (ALABURDA, 1998; COTTA *et al.*, 2006).

Diante da natureza estável e altamente solúvel dos íons nitrato, aliado a um baixo potencial de precipitação química, a remoção de nitrato por métodos convencionais tais como filtração ou abrandamento é pouco eficiente. Outras técnicas mais avançadas de remoção de poluentes tais como troca iônica, desnitrificação química, osmose inversa, por exemplo, também apresentam algumas desvantagens.

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

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

Entre os sólidos sorventes que podem ser utilizados, o carvão ativado é o mais amplamente empregado (YANG, 2003), apresentando-se como uma alternativa tecnicamente e economicamente em processos de sorção. Pode ser obtido a baixo custo e

a partir de diversas matérias primas carbonáceas, na quais se incluem, por exemplo, carvão, coque, madeira, turfa, resíduos industriais e da agricultura (FREEMAN, 1997).

O carvão ativado comercial apresenta superfície apolar ou apenas ligeiramente polar como resultado da existência de grupos funcionais de óxidos ou impurezas. Porém, a carga superficial do carvão ativado é dependente do pH da solução no qual este está inserido, apresentando carga positiva em pH inferior ao valor correspondente ao ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico e carga negativa em valores de pH superiores a esse valor de PCZ (YANG, 2003).

Estudos conduzidos por FÉRIS *et al.* (2005) revelaram, através de medidas do potencial zeta, que em diferentes valores de pH a superfície do carvão ativado comercial (em sua forma natural) apresenta superfície carregada negativamente no amplo espectro de pH estudado.

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, pois, provavelmente, confere menores eficiências de remoção. Uma alternativa para tornar viável a utilização deste sólido foi proposta por FÉRIS *et al.* (2005) e consiste na modificação química da superfície do carvão ativado comercial, de forma a torná-lo positivamente carregado e propício à sorção de ânions. Os resultados demonstraram que a técnica apresenta potencial de aplicação.

Tendo em vista estas considerações, este estudo busca aplicar o processo de sorção para a remoção de nitrato com uso de carvão ativado modificado com base nos estudos realizados por FÉRIS *et al.* (2005) e combiná-lo a processos de regeneração objetivando a reutilização do carvão ativado.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção de íons nitrato em soluções aquosas utilizando carvão ativado granular tratado com CaCl_2 em consecutivos ciclos de sorção/regeneração. Os objetivos específicos foram: (i) determinar as condições ótimas para o processo de sorção; (ii) determinar a capacidade máxima de sorção para o carvão ativado tratado com CaCl_2 ; (iii) aplicar a metodologia desenvolvida na determinação dos ciclos sorção/regeneração; (iv) determinar o consumo de cálcio no processo de modificação da superfície do carvão; e (v) obter a isoterma experimental de

sorção para o nitrato, bem como ajustar os modelos matemáticos de isotermas existentes à mesma.

Este estudo foi realizado no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (DEQUI - UFRGS), sendo que o trabalho teve como base um estudo desenvolvido por FÉRIS *et al.* (2005) no qual CaCl_2 foi utilizado na modificação química superficial do carvão ativado e posterior aplicação na sorção de nitrato em soluções aquosas. A originalidade deste trabalho consiste na aplicação do tratamento superficial no carvão ativado através do uso de CaCl_2 em sucessivos ciclos de sorção/regeneração.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados tópicos provenientes da literatura especializada que fundamentam os trabalhos realizados em relação aos processos de sorção e dessorção de nitrato em carvão ativado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão de sua utilização.

1.1. Poluição dos Recursos Hídricos

A água é o único líquido inorgânico encontrado na natureza e que pode ser identificado no meio ambiente nos três estados físicos (sólido, líquido e gasoso). Quando isenta de impurezas, é um líquido incolor, inodoro, insípido e transparente. Uma vez que se trata de um solvente por excelência, facilmente se torna impura.

A poluição dos ambientes aquáticos representa preocupação para as autoridades comprometidas com a qualidade das águas doces necessárias para as redes de abastecimento público. É conveniente não esquecer, ao falar de poluição, que todos os sistemas aquáticos são capazes de absorver certa quantidade de poluição sem que isso lhes cause prejuízos. É esta habilidade do ecossistema que constitui a capacidade de autodepuração de um sistema aquático natural. Só depois de ultrapassados os limites de autodepuração é que a água começa a apresentar sinais de poluição, começando a vida

animal e vegetal a ser afetadas. Consideram-se três tipos gerais de poluição das águas: poluição orgânica, poluição microbiana e poluição inorgânica (BOAVIDA, 2001):

- i. Poluição orgânica – originada por produtos fisiológicos, ou de origem industrial bioassimilável, apresenta o mesmo padrão de consequências ecológicas. Entretanto, a primeira, em geral, apresenta reações microbiológicas, enquanto que a segunda possui componentes bioquímicos, tais como detergentes, hidrocarbonetos, pesticidas e herbicidas. Determina-se o grau de poluição orgânica das águas naturais por meio de uma análise não específica que fornece uma indicação indireta da quantidade de matéria orgânica presente na água. A análise mais utilizada para este propósito designa-se por DBO (demanda bioquímica de oxigênio).
- ii. Poluição microbiana – pode ser causada por uma vasta gama de micro-organismos como vírus, bactérias, fungos, protozoários e nematódeos, por exemplo. Estes organismos patogênicos são transmitidos por um ciclo fecal-oral, onde fezes de pessoas ou animais contaminados infectam a água utilizada para beber, cozinhar ou tomar banho, transmitindo doenças.
- iii. Poluição inorgânica – os compostos inorgânicos potencialmente causadores de poluição são divididos em dois grupos gerais: o grupo dos nutrientes e o grupo das toxinas ou compostos tóxicos. Muitos dos compostos tóxicos fazem parte da composição de pesticidas e inseticidas utilizados na agricultura e na pecuária. Exemplos de elementos contidos nesses produtos são os metais pesados como o mercúrio, o alumínio e o cádmio. No grupo dos nutrientes é importante destacar o nitrogênio e o fósforo, que, cada vez mais, de uma maneira não natural, são encontrados em rios, lagos e em águas subterrâneas, provenientes de atividades agrícolas, industriais, explorações pecuárias e esgotos domésticos.

A legislação brasileira em vigor pela lei N°6.938 de 31 de Agosto de 1981 (Política Nacional do Meio Ambiente) define poluição hídrica como sendo “qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou biológicas das águas que possa constituir prejuízo à saúde, a segurança e ao bem estar da população e, ainda possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais,

recreativos e de geração de energia”. De forma prática, poluição hídrica é qualquer alteração nas características das águas que impeça ou prejudique o seu uso.

Segundo GALVAN *et al.* (2006), a proteção dos mananciais hídricos no Brasil não vem ocorrendo. Assim sendo, as bacias hidrográficas brasileiras apresentam alterações nas suas características naturais em função das diversas atividades antrópicas. Indústrias despejam diariamente grandes volumes de efluentes com cargas poluidoras acima dos padrões estabelecidos em normas. O crescimento da população gera grandes consumos de alimentos, e para suprir essa demanda há um aumento das áreas de agricultura e criação de animais, colocando em risco a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Além disso, com o crescimento populacional, têm-se formações de aglomerados urbanos gerando grandes quantidades de esgotos e resíduos sólidos, afetando rios, nascentes e indiretamente a saúde humana.

As causas da poluição das águas são objeto de muitos estudos e podem ser divididas em três categorias:

- i. A primeira, devido ao alto grau de urbanização aliada à falta de ações de saneamento básico, particularmente aquelas relacionadas com a coleta e tratamento de lixo e esgotos domésticos; (PASTOR e HERNÁNDEZ, 2012; ZHAO *et al.*, 2010; PAGLIOSA *et al.*, 2005);
- ii. A segunda, devido ao desenvolvimento da indústria e seus despejos complexos, com os mais variados poluentes orgânicos, inorgânicos e metais pesados provenientes de indústrias químicas, têxtil, papel, curtumes, alimentícia, metal mecânica, entre outras. Dentre as espécies contaminantes tem-se: espumantes, detergentes, solventes, produtos ácidos e básicos, amidos, compostos nitrogenados, corantes, aminoácidos, ésteres, fenóis, óleos de origem animal, carboidratos e hidrocarbonetos. (FÉRIS *et al.*, 1998; PERES, 2005);
- iii. A terceira, ocasionada pelo aumento da produção agrícola que exige uma maior carga de fertilizantes inorgânicos e agrotóxicos diversos, os quais são transportados pelas águas, através do escoamento superficial, chegando aos corpos hídricos. O resultado final é um alastramento da poluição não só em rios, riachos,

lagos e ao longo das praias, mas também às águas subterrâneas (lençóis freáticos) (FURTADO e KONING, 2008).

A qualidade natural das águas subterrâneas, sem a intervenção do ser humano, depende da composição da água de precipitação, da composição do solo, da natureza geológica do aquífero, das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio envolvente, bem como a extensão e tempo de contato da água com o meio envolvente.

A poluição das águas subterrâneas pode ser pontual ou difusa. Na poluição pontual a origem da carga poluidora é bem definida, como por exemplo, descargas provenientes de indústrias. Na poluição difusa não é possível determinar a exatidão dessa origem, correspondendo normalmente a áreas extensas, como é o caso de áreas de irrigação (agricultura) e zonas urbanas.

1.1.1. Origens e Consequências da Poluição das Águas por Nitrato

A água é de fundamental importância para a vida desde o mecanismo de metabolismo e síntese celular, que estão em estreita relação com as características específicas da água, até o transporte de nutrientes no interior das células e interações das mesmas com o meio ambiente. Os recursos hídricos são limitados, por essa razão devem ser necessariamente tratados de forma adequada e eficiente.

O crescimento da humanidade e das atividades de industrialização, urbanização e agricultura introduziu vários contaminantes no meio ambiente. Compostos de nitrogênio são exemplos de contaminantes que podem criar sérios problemas quando liberados de forma descontrolada no meio ambiente, tais como eutrofização dos rios (SUMINO *et al.*, 2006), deterioração da qualidade da água e riscos potenciais à saúde humana e animal. O nitrato é uma dessas espécies, embora por si só não represente uma ameaça à saúde humana e animal. Porém, este é potencialmente convertido em nitrito (NO_2^-) no trato gastrointestinal ou compostos nitrogenados através da redução, e assim podendo causar sérios problemas para a saúde humana e animal (FOGLAR *et al.*, 2005).

A compreensão dos mecanismos de poluição do meio ambiente por compostos nitrogenados é de fundamental importância e pode ser dada através do ciclo do nitrogênio

na natureza. Também se torna importante relacionar como ocorre a interferência humana neste ciclo.

O ciclo do nitrogênio

Nitrogênio (N) é um elemento chave cuja disponibilidade regula a produtividade dos ecossistemas marinhos e terrestres. A disponibilidade de nitrogênio é controlada por transformações biogeoquímicas, muitas das quais só são catalisadas por micro-organismos. Embora as concentrações de compostos nitrogenados e as taxas de transformações possam ser medidas usando diversos métodos, o ciclo do nitrogênio no ambiente está relacionado à abundância e atividade dos micro-organismos específicos e às taxas de processos individuais (BETHANY e ZEHR, 2008).

A disponibilidade de nitrogênio mineral no solo é importante para uma série de processos hidrológicos e ecológicos, incluindo absorção radicular, crescimento das plantas, decomposição da matéria orgânica, lixiviação, eutrofização dos corpos d'água, emissões biogênicas de CO₂ e traços de gases no solo (D'ODORICO *et al.*, 2003).

Sendo o nitrogênio o elemento mais abundante presente na atmosfera sob a forma de gás N₂ (dinitrogênio elementar), é possível encontrá-lo também neste meio em espécies gasosas como amônia (NH₄), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e óxido nitroso (N₂O). Em sistema aquáticos o nitrogênio é encontrado principalmente em formas solúveis, tais como íon amônio e nitrato. Também pode ser encontrado na forma biológica em proteínas, DNA, RNA e outros compostos que compõem os sistemas vivos. O aspecto mais importante no ciclo do nitrogênio é a troca de massa de espécies nitrogenadas que ocorre entre a atmosfera e a superfície da Terra e oceanos. A Figura 1.2 mostra o ciclo do nitrogênio em sua forma mais elementar. Sistemas vivos são essenciais para manter o equilíbrio entre formas reduzidas e oxidadas do nitrogênio. Eles desempenham um papel importante no fornecimento de compostos de N reduzido para o ciclo global, por processos de desnitrificação (conversão de NO₃⁻ a N₂ e N₂O), biossíntese (aminoácidos, DNA e RNA) e fixação de nitrogênio (redução de N₂ para NH₃ por bactérias em nódulos radiculares) (ERISMAN *et al.*, 2007).

O crescimento da população mundial acompanhado do aumento do uso per capita de recursos naturais tem alterado significativamente o ciclo do nitrogênio em escala

global, sendo caracterizado como um problema de altíssimo risco a saúde pública (GALLOWAY, 1998; VITOUSEK *et al.*, 1997). Atividades agrícolas e a queima de combustíveis fósseis (Figura 1.1) vem aumentando a taxa de fixação de nitrogênio. Esse aumento excessivo gera um desequilíbrio no ciclo do nitrogênio e como consequência uma acumulação de compostos nitrogenados nas águas podendo ser tóxicos aos seres humanos e causar problemas como eutrofização de rios e lagos (DINNES *et al.*, 2002; KEENEY, 2002; TOWNSEND *et al.*, 2003; FOLEY *et al.*, 2005).

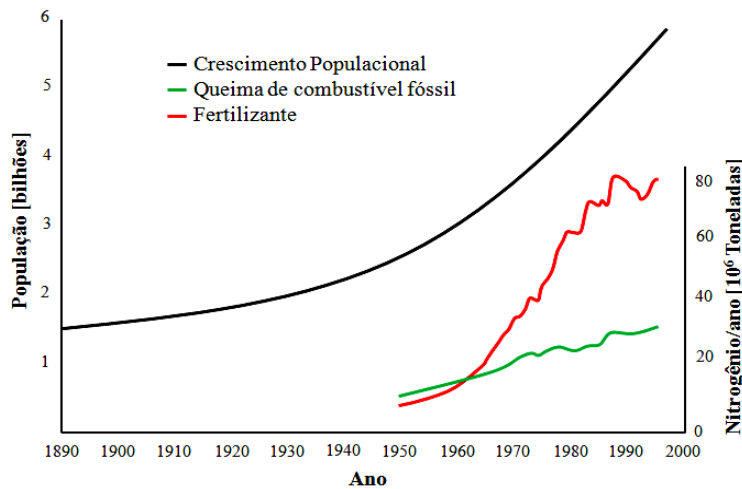


Figura 1.1. Crescimento populacional mundial (1890 – 1997) e fixação antropogênica de Nitrogênio.

Fonte: Adaptada de GALLOWAY (1998).

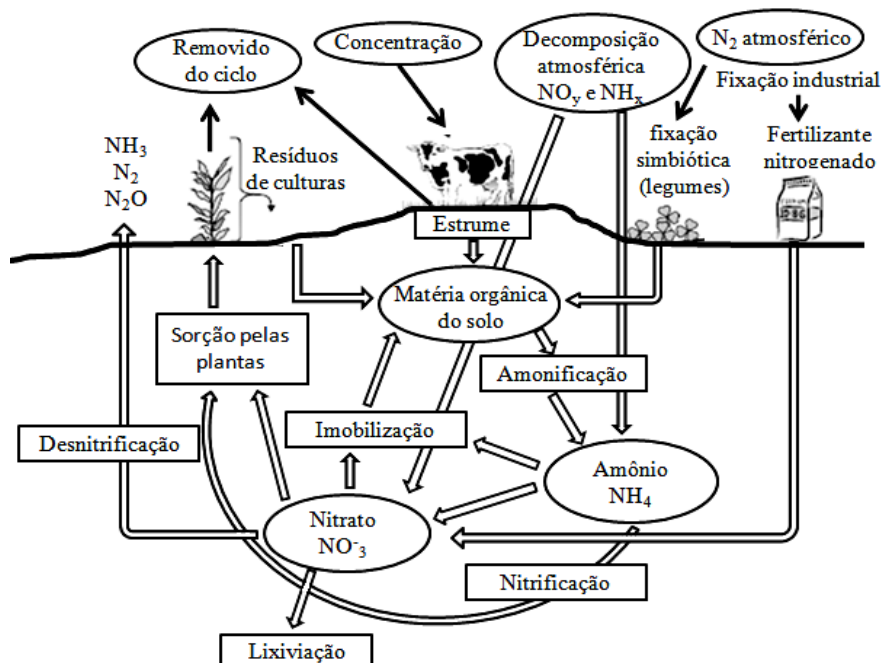


Figura 1.2. Ciclo do nitrogênio – elementos importantes.

Fonte: Adaptada de ERISMAN *et al.* (2007).

Nitrogênio em excesso nos oceanos aumenta o crescimento de alguns organismos aquáticos, a tal ponto que afeta a qualidade da água diminuindo os níveis de oxigênio dissolvido, provocando uma condição conhecida como hipóxia (DOWNING *et al.*, 1999; HOWARTH, 2000; RABALAIS *et al.*, 2002). Gases de nitrogênio provenientes de atividades humanas, principalmente pela queima de combustíveis fósseis, são alguns dos gases responsáveis pela chuva ácida, prejudicando lagos, rios e florestas. Nos ecossistemas terrestres, o excesso de N₂ atmosférico pode aumentar o crescimento de espécies exóticas ou acelerar o crescimento de árvores, causando interrupção de funções do ecossistema e o excesso de fertilização em campos naturais e lagos (VITOUSEK *et al.*, 1997; KEENEY, 2002).

Nitrato em águas e águas residuais

O nitrato é identificado como um contaminante crítico na água potável, podendo ser reduzido a nitrosaminas no estômago, as quais são apontadas como causadoras de câncer gástrico (GALVEZ *et al.*, 2003; DASH e CHAUDHARI, 2005; JEDLICKOVA *et al.*, 2002; WOLFE e PATZ, 2002). Além disso, o nitrato expõe crianças e mulheres grávidas ao perigo devido à redução de nitrato para nitrito dentro do estômago da criança, ou no feto após digestão pela mãe. O nitrito reage com a hemoglobina no sangue convertendo-a em metahemoglobina, que não transporta oxigênio para os tecidos celulares. Este fenômeno resulta em uma cor azulada da pele do bebê chamada metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul (CASSENS, 1997; SHRIMALI e SINGH, 2001; WOLFE e PATZ, 2002).

Diversas fontes de nitrato são apontadas por pesquisadores como sendo as causas da contaminação dos recursos hídricos (águas superficiais e subterrâneas). A maioria das pesquisas relata que a contaminação das águas por nitrato está associada principalmente à agricultura (FELEKE e SAKAKIBARA, 2002; LING e EL-KADI, 1998; JOOSTEN *et al.*, 1998; HARTER *et al.*, 2002; SHRESTHA e LADHA, 2002; JORDAN e SMITH, 2005; DUNN *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2005).

Nitrogênio (N) é um insumo essencial para a sustentabilidade da agricultura (DELGADO, 2002; SHRESTHA e LADHA, 2002; LAKE *et al.*, 2003; SCHRODER *et al.*, 2004). No entanto, a crescente demanda da produção agrícola aliada ao uso extensivo de fertilizantes é considerada a principal fonte não pontual de contaminação por nitrato encontrado em águas subterrâneas, e estes efeitos se acumulam com o tempo (CHOWDARY

et al., 2005; LIU *et al.*, 2005; LIVINGSTON e CORY, 1998; DESIMONE e HOWES, 1998; SCHILLING e WOLTER, 2001; HARTER *et al.*, 2002; ALMASRI e KALUARACHCHI, 2005).

Além das práticas agrícolas, fontes não pontuais de nitrato incluem o nitrogênio dissolvido na precipitação, fluxos de retorno de águas de irrigação e deposição seca (gases dispersos e partículas suspensas) (ALMASRI e KALUARACHCHI, 2005).

Algumas fontes pontuais de contaminação por nitrato também merecem atenção, como águas residuais domésticas e industriais, sistemas sépticos, aterros sanitários e resíduos de animais (TERADA *et al.*, 2003).

Em áreas de alta densidade populacional sem sistema de coleta e tratamento de esgotos, sistemas sépticos produzem grandes quantidades substanciais de nitrogênio, especialmente na forma de amônio e N-orgânico (MACQUARRIE *et al.*, 2001).

Fontes de poluição doméstica têm se tornado preocupação ambiental pela incerteza das características da fonte, pelas dificuldades de monitoramento e quantificação, por problemas nas redes que coletam os efluentes domésticos, devido à existência de sistemas sépticos inadequados e por diferenças regionais e culturais. Todos estes fatores aliados tornam muito difícil o controle e a gerência deste sistema (ZHAO *et al.*, 2010).

Efluentes industriais também contribuem muito para as fontes pontuais de nitrato em águas. A concentração de compostos de nitrogênio em alguns efluentes industriais é extremamente maior do que aquela que se encontra normalmente em águas subterrâneas e superficiais. Amônia (ou amônio) e nitrato são as espécies de nitrogênio mais problemáticas encontrados nesses efluentes. Amônia normalmente é eliminada desses efluentes pela nitrificação, a qual é obtida pela oxidação completa da amônia para nitrato (SUMINO *et al.*, 2006) ou amônio é removido por troca-iônica.

A remoção de nitrato a partir de efluentes industriais é um passo inevitável no tratamento. Estudos relatam concentrações acima de $200 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ em determinados efluentes industriais. Por exemplo, em efluentes de indústrias produtoras de explosivos, fertilizantes, pectina e metais de acabamento, foram encontradas quantidades superiores a $1000 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (ZAYED e WINTER, 1998; PEYTON *et al.*, 2001; WATANABE *et al.*, 2001). Além disso, a indústria nuclear produz efluentes em muitos pontos durante o ciclo do

combustível nuclear, contendo concentrações de nitrato extremamente superiores as relatadas anteriormente. O processamento de produtos de metal radioativo em usinas de produção de armas nucleares e laboratórios de pesquisa relatam concentrações de nitrato superiores a $50.000 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ em seus efluentes, principalmente derivados do ácido nítrico utilizado no processo (FRANCIS e HATCHER, 1980 apud ZHAO *et al.*, 2010).

A lixiviação de nitrato da zona insaturada para as águas subterrâneas é um processo muito complexo que envolve diversos fatores, tais como: práticas do uso da terra, recarga de aquíferos, dinâmica do nitrogênio no solo, características físicas e químicas do solo e a profundidade do lençol freático (BIRKINSHAW e EWEN, 2000; VINTEN e DUNN, 2001; ALMASRI, 2007; ALMASRI e KALUARACHCHI, 2005).

Em muitas partes do mundo, as águas subterrâneas servem como única fonte de água potável nas comunidades rurais e áreas urbanas (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2011). No entanto, a contaminação dessas águas por nitrato é um problema cada vez maior e de escala mundial, impossibilitando o uso de águas subterrâneas diretamente para o consumo humano sem remoção ou redução deste íon na água (BIRKINSHAW e EWEN, 2000; ZAKARIA e MASLOUHI, 2003; KYLLMAR *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2005).

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 Agência de Proteção Ambiental Norte Americana o nível aceitável de íons nitrato na água potável é de $10 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (BORCHERDING *et al.*, 2000). Segundo a Portaria N° 2914, de 12 de Dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, o nível aceitável de nitrato no Brasil é de $10 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Para a União Européia o nível aceitável de nitrato na água potável é $12 \text{ mgNO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ (GLASS e SILVERSTEIN, 1999).

1.1.2. Tecnologias para a Remoção de Nitrato em Soluções Aquosas

Os processos convencionais de tratamento de água incluindo os métodos de coagulação/sedimentação, filtração e desinfecção, que são aplicados para a obtenção da

potabilidade da água, têm eficiência adequada na remoção de sólidos suspensos bem como na eliminação de micro-organismos patogênicos, porém não são eficientes para a remoção de íons nitrato. Portanto, para remover estes íons, um método complementar se faz necessário.

Vários métodos têm sido propostos para reduzir ou remover nitrato de água potável ou águas residuais tais como processos biológicos, físico-químicos, químicos e eletroquímicos.

Segundo CHIUH *et al.* (2011) métodos para a remoção ou redução de nitrato em soluções aquosas podem ser agrupados em duas categorias: (1) de transporte, tais como osmose inversa, troca iônica, eletrodialise e sorção, e (2) de destruição, tais como desnitrificação biológica, desnitrificação química e desnitrificação catalítica.

A redução química tem sido estudada por muitos pesquisadores devido às vantagens de reduzir parcialmente ou completamente o nitrato em soluções aquosas. Estes processos, tais como desnitrificação utilizando a capacidade de redução de valência zero (LI *et al.*, 2010; YANG e LEE, 2005; HWANG *et al.*, 2011; KUMAR e CHAKRABORTY, 2006), bimetálicos (D'ARINO *et al.*, 2004; DEVADAS *et al.*, 2011), hidrogênio catalítico (HOROLD *et al.*, 1993) ou reações fotocatalíticas (GAO *et al.*, 2004), além de serem altamente eficientes, podem ser realizados a custos relativamente baixos (LIOU *et al.*, 2009). No entanto, esta tecnologia tem algumas limitações, por exemplo, o impacto ambiental ocasionado pela adição de metais no processo torna-se um tema de elevada preocupação. Mesmo que a conversão do nitrato seja completa, são relatados pelos pesquisadores a formação de amônia e gás nitrogênio como produtos finais, sendo uma consequência indesejada do método (BISWAS e BOSE, 2005).

De acordo com SHRIMALI e SINGH (2001), osmose inversa e troca iônica são consideradas as melhores tecnologias disponíveis para tratamento de águas contaminadas por nitrato. Contudo, estas tecnologias tradicionais não resolvem o problema relacionado ao excesso de nitrato no meio ambiente, um método complementar é requerido antes de sua descarga; são técnicas não seletivas, requerem frequentes trocas do material utilizado na filtração ou troca iônica, por sua vez, elas produzem correntes aquosas concentradas em nitrato, que são um problema em termos de disposição devido ao seu alto teor salino. São relativamente caras e, além disso, tornam o processo complexo para ser utilizado em

aplicações locais para descontaminação direta de águas subterrâneas (ERGAS e REUSS, 2001; SHRIMALI e SINGH, 2001).

Em contraste com os métodos abióticos, que não eliminam o nitrato mas apenas o separam ou removem da corrente, gerando subprodutos problemáticos, os métodos biológicos apresentam características de eliminação. Para a remoção de nitrato, embora os processos de desnitrificação aeróbicos tenham sido extensivamente estudados (JOO *et al.*, 2005; CHIU *et al.*, 2007), a maioria das pesquisas apresenta processos de desnitrificação anaeróbicos (RIJN *et al.*, 2006).

Desnitrificação biológica é um mecanismo pelo qual as bactérias desnitrificantes usam o nitrato como receptor terminal de elétrons em seu processo respiratório, na ausência de oxigênio. Bactérias desnitrificantes reduzem espécies contendo nitrogênio inorgânico, como nitrito e nitrato, em gás nitrogênio (inofensivo), de modo que nenhum tratamento adicional seja necessário (PROSNANSKY *et al.*, 2002). Além disso, as bactérias desnitrificantes são ubíquas na natureza (SZEKERES *et al.*, 2001).

Embora a desnitrificação biológica seja o melhor método para tal propósito, este ainda apresenta várias desvantagens. Trata-se de um método demorado e de difícil controle. Além de produzir resíduos orgânicos, requer manutenção intensiva e fornecimento constante de substrato orgânico, e ainda, pode ser usado somente em concentrações abaixo de $100 \text{ mgNO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, uma vez que, em concentrações altas, pode ser nocivo para as bactérias.

Processos de sorção são geralmente considerados melhores nos tratamentos de águas devido à facilidade de operação e simplicidade no processo. Além disso, estes processos podem eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos da água ou de águas residuais, e, portanto, têm uma vasta aplicação no controle da poluição das águas (BABEL e KURNIAWAN, 2003; AKSU, 2005).

As tecnologias de sorção têm demonstrado sucesso na remoção de diferentes tipos de ânions inorgânicos como foi mostrado por WAJIMA *et al.* (2009), LIAO e SHI (2005) e VISWANATHAN e MEENAKSHI (2010) na remoção de fluoreto, NAMASIVAYAM e SANGEETHA (2005) e GUAN *et al.* (2010) na remoção de nitrato, HUANG e CHENG (2008) e BHATNAGAR *et al.* (2009) na remoção de bromato, PARETTE e CANNON (2005), XIE *et al.*

(2010) e MAHMUDOV e HUANG (2010) na remoção de perclorato. Todos os estudos foram realizados com soluções aquosas utilizando materiais diversos como sorventes. Deve-se salientar que a escolha do material adequado para a remoção de ânions específicos é muito importante para atingir melhores eficiências de remoção (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2011).

O processo de sorção será apresentado com mais detalhes a seguir visto que foi empregado neste trabalho.

1.2. Sorção

1.2.1. Breve Histórico da Adsorção Relatado por Dabrowski (2001)

A história da ciência e da tecnologia que envolve os processos de sorção e a síntese de sólidos sorventes, bem como as necessidades industriais que serviram de força motriz para o desenvolvimento desta técnica, é especialmente relevante no que diz respeito à prática da sorção. Isto deve-se ao fato de que muitos dos processos em uso e, possivelmente, muitos desenvolvimentos futuros, têm suas origens nas descobertas já realizadas.

As primeiras observações quantitativas associadas à sorção foram feitas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, onde relataram experiências de sorção de gases em carvão e argilas. A aplicação dos processos de sorção está relacionada com observações feitas por Lowitz's usando carvão vegetal para remover corantes em soluções de ácido tartárico. Em 1814, Saussure realizou estudos sistemáticos de sorção utilizando gases como fase fluida. Neste estudo, o autor percebeu que todos os tipos de gases são sorvidos por materiais porosos, e ainda descobriu o caráter exotérmico do processo de sorção. O termo adsorção foi proposto por Du Bois-Reymond e introduzido na literatura por Kayser em 1881. Em 1909, McBain introduziu outro termo para determinar processos de adsorção mais lentos e o chamou de absorção. Ele também propôs o termo sorção para

somar os dois fenômenos adsorção e absorção. O motivo deste termo único para os dois processos foi descrito por DABROWSKI (2001) como sendo a dificuldade, em casos, de distinguir os dois fenômenos e defini-los com precisão. O autor estabelece que, em casos duvidosos, o termo sorção e conseqüentemente sorvato e sorvente deve ser usado.

A aplicação prática dos processos de sorção é baseada principalmente na sorção seletiva de componentes individuais em misturas de substâncias. Tswett em 1903 descobriu a seletividade nos processos de sorção; a técnica proposta pelo referido autor foi chamada de Cromatografia de Adsorção em Coluna, uma técnica analítica inovadora dando origem a um novo campo da ciência de superfície.

Em 1901, Von Ostreyko definiu a base para a produção comercial de carvões ativados por meio de processos que envolvem a incorporação de cloretos metálicos ao material carbonáceo antes de sua carbonização e a oxidação branda de materiais carbonizados com dióxido de carbono ou vapor d'água a temperaturas elevadas. Com base nos estudos e patentes de Ostreyko, em 1909 na Alemanha foi criada a primeira planta industrial para a produção de carvão em pó ativado. O processo de ativação química com cloreto de zinco foi realizado pela primeira vez na Áustria em 1914, e também em uma planta de tintas da Bayer em 1915. Naquela época, carvão em pó ativado era utilizado principalmente para descolorir soluções em indústrias químicas e alimentícias. Durante a Primeira Guerra Mundial foi introduzido o uso de gases tóxicos em batalhas, e isso fez surgir a necessidade de proteção para o sistema respiratório humano contra os gases lançados intencionalmente no ar. Zelinsky, da Universidade de Moscou, sugeriu o uso de carvão ativado em máscaras como meio de proteção para os soldados. Estas experiências durante a guerra mundial e pesquisas realizadas em 1930 levaram ao desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de carvão ativado granulado, que mais tarde tornou-se um material fundamental em processos industriais.

1.2.2. Fenômeno de Sorção

Sorção é um termo genérico que abrange os processos de adsorção e absorção. A diferença fundamental entre esses dois processos é que na adsorção a concentração de um

sorvato acontece em uma superfície ou interface, já na absorção o processo ocorre pela penetração de um sorvato em outra fase (PERRY *et al.*, 1984).

O sorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente. A Figura 1.3 ilustra o processo de sorção.

Devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançado, esse processo é geralmente utilizado no final de uma sequência de tratamentos. A utilização da tecnologia de sorção para controle da poluição envolve sorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos. Como exemplo de espécies inorgânicas temos os metais pesados, nitrato, fosfato, sulfato, flúor e cloro. De compostos orgânicos temos os compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e outros compostos orgânicos sintéticos, por exemplo (MORENO, 2004).

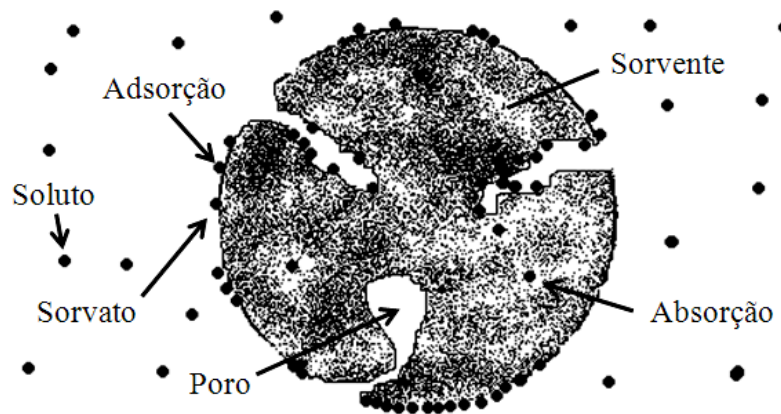


Figura 1.3. Processos de adsorção e absorção, definição de sorvente, sorvato e soluto.

Fonte: Adaptada de MONTANHER *et al.* (2007).

A importância tecnológica e ambiental da sorção em relação a aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental é bastante significativa. Sorção de um substrato é a primeira etapa em muitos processos catalíticos em diversas empresas. Métodos de separação de misturas em laboratórios e em indústrias estão cada vez mais baseados nas técnicas de sorção. Além disso, problemas vitais, tais como purificação de águas, efluentes, ar e solo estão envolvidos com tal processo.

A sorção em sólidos sorventes apresenta grande importância na proteção do meio ambiente uma vez que este processo permite remover de forma efetiva poluentes de correntes gasosas e de soluções líquidas. Além disso, podem ser atingidos altos graus de purificação. Por este motivo, a sorção é uma técnica utilizada no final da sequência de processos para tratamento de águas e efluentes (FÉRIS, 2001).

A sorção pode ser química (também chamada de quimissorção) ou física (também chamada de fisissorção). Na maioria dos processos de separação por sorção ocorre sorção física (RUTHVEN, 1984).

Considerando o processo de sorção em que se tem um material sólido utilizado como sorvente, uma camada de moléculas do soluto acumula-se na superfície do sorvente devido às forças de superfície não-balanceadas. No interior do sólido as moléculas (ou átomos) são completamente cercadas por moléculas similares, estando sujeitas a forças balanceadas, como mostrado na Figura 1.4. Como as moléculas da superfície estão sujeitas a forças não-balanceadas, ou forças residuais, elas podem atrair as moléculas do soluto na fase em contato, sendo este fenômeno chamado de sorção física. A capacidade de sorção está diretamente relacionada com a área superficial total do sólido sorvente. Assim, quanto maior for a superfície, mais forças não-balanceadas estarão disponíveis para a sorção (RAMALHO, 1983). Na sorção física, resultante da aplicação de forças de London e van Der Waals (forças de dispersão ou dipolo-dipolo, por exemplo), as interações são de longo alcance (alguns nm), mas fracas, sendo a energia liberada quando uma molécula é sorvida fisicamente da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS e PAULA, 2004). Neste caso, a molécula sorvida não fica fixa em um sítio específico da superfície e pode mover-se livremente na mesma.

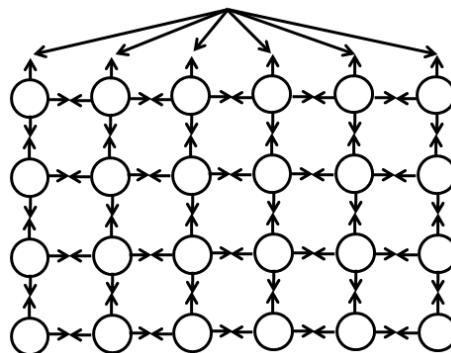


Figura 1.4. Representação esquemática das forças intermoleculares em um sólido sorvente.

Fonte: Adaptada de RAMALHO (1983).

No que se refere à sorção química, esta envolve altas energias de sorção na mesma ordem de grandeza dos calores de reação e envolve a interação química entre o sorvato e o sólido sorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de sorção. Essa ligação entre o sorvato e o sorvente acontece nos sítios ativos do sólido sorvente. A energia livre total de sorção é resultante do somatório independente das interações eletrostáticas, químicas (por exemplo, complexação e quelação), pontes de hidrogênio, forças de dispersão e van Der Waals e forças hidrofóbicas. Por todas estas razões, somente a sorção física é apropriada para operações contínuas em estágios de sorção/dessorção. Além disso, na sorção física é possível formar camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na sorção química forma-se uma única camada molecular sorvida (RUTHVEN, 1984; FÉRIS, 2001). As principais características que diferenciam sorção física e química são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Diferenças entre sorção física e química

Sorção Física	Sorção Química
Baixo calor de sorção (mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação)	Alto calor de sorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente Monocamada
Nenhuma dissociação das espécies	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons.	Transferência ou compartilhamento de elétrons com formação de ligações entre sorvato e sorvente.
Polarização do sorvato pode ocorrer.	

Fonte: Adaptada de RUTHVEN (1984).

Embora com todas as diferenças entre sorção física e química, existem muitos casos intermediários, não sendo possível eleger um sistema particular quanto ao tipo de sorção (RUTHVEN, 1984).

1.2.3. Fatores que Influenciam a Sorção

Os fatores que influenciam o processo de sorção de poluentes (orgânicos e inorgânicos) em solução aquosa utilizando carvão ativado como sorvente, e que estão relacionados diretamente com a eficiência do processo são apresentados a seguir.

- i. Características do sorvente - as características do sorvente que influenciam no processo de sorção são: área superficial, estrutura dos poros, características químicas de superfície (grupos funcionais), tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Sólidos de área superficial elevada apresentam maiores índices de sorção, ao contrário disso, partículas maiores apresentam altas resistências de difusão no interior dos poros, assim grande parte da superfície interna não é disponibilizada para a sorção. De forma semelhante, a estrutura do poro é de fundamental importância, pois se tratando de tamanhos superiores às moléculas de sorvato, o acesso para os sítios de sorção é facilitado o que acarreta em níveis mais altos de sorção (BHATNAGAR e JAIN, 2005). Os grupos funcionais presentes na superfície do sorvente influenciam fortemente o processo de sorção devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas envolvidas no processo.
- ii. Características do sorvato - as principais características do sorvato que influenciam na sorção são: massa molar, solubilidade e natureza dos grupos funcionais. O tamanho da molécula a ser sorvida determina a capacidade de sorção, isso porque o acesso aos poros do carvão (microporos, mesoporos ou macroporos) atua como limitante no processo. A solubilidade do sorvato determina as interações hidrofóbicas, e, portanto tem caráter fundamental no processo. Os grupos funcionais presentes no sorvato e nas camadas do carvão podem doar ou receber elétrons, afetando as interações entre sorvato e sorvente (MORENO, 2004).
- iii. Características químicas da solução e temperatura em que ocorre a sorção: a sorção é influenciada pela carga superficial do sorvente e pelo grau de ionização do soluto, que, por sua vez, são influenciados pelo pH da solução. Segundo MORENO (2004), o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a

dissociação ou protonação do soluto (eletrólito), controlando, assim, as interações eletrostáticas entre sorvente-sorvato e soluto-soluto. A temperatura da solução é um fator muito importante em sistemas de sorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura. Segundo ROBINSON *et al.* (2002), um aumento na temperatura pode ocasionar em maior energia cinética e maior mobilidade das moléculas do soluto e ainda aumentar a taxa de difusão intrapartícula do sorvato. No entanto, uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção.

1.2.4. Sólidos Sorventes

Sólidos sorventes são partículas sólidas, porosas e insolúveis utilizadas no processo de sorção como fase estacionária. Para processo de separação com alta eficiência sortiva, RUTHVEN (1984) descreve que é necessário escolher um sorvente que possua poros com diâmetro variando de poucos Angstroms a poucas dezenas de Angstroms.

Uma vasta gama de materiais sólidos tem sido aplicada em processos de separação, no entanto, as tecnologias atuais visam a redução de custos aliada à alta eficiência de operação. Estes sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou utilizados, de forma regenerativa em vários ciclos, tornando a técnica atraente e de baixo custo (FÉRIS, 2001).

A maioria dos sorventes sólidos utilizados em grandes aplicações industriais possuem uma estrutura porosa complexa, que consiste de poros com diferentes tamanhos e formas. Se os poros são em forma de fendas, podemos falar de sua largura, caso os poros tenham uma forma cilíndrica o termo frequentemente usado é diâmetro (DABROWSKI, 2001).

Em termos de sorção física (fisissorção), os poros dos materiais sorventes são classificados da seguinte forma pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (1985):

- i. poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos;
- ii. poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos;
- iii. poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos.

Como a sorção é um fenômeno relacionado às características do sólido sorvente, os materiais mais utilizados possuem grande área superficial por unidade de massa. Esse intervalo pode ficar entre 100 a 3000 m².g⁻¹, sendo que os materiais comerciais comumente utilizados possuem áreas entre 300 e 1200 m².g⁻¹ (KELLER e ANDERSON, 1987, apud, FÉRIS, 2001).

Muitos materiais alternativos como minerais, micro-organismos, algas, argilas, diferentes biomassas e resíduos da indústria e da agricultura têm sido estudados para serem aplicados como sorventes na remoção de NO₃⁻ em soluções aquosas.

XI *et al.* (2010) prepararam argilas minerais modificadas com surfactantes e avaliaram a capacidade de remoção de NO₃⁻. No estudo foram utilizadas soluções de nitrato com concentração de 100 mg.L⁻¹. Inicialmente foi analisada a capacidade de sorção para bentonita, caulinita e haloisita, todas sem tratamento algum. Destas, apenas haloisita apresentou resultados positivos na sorção (0,54 mg de íons nitrato por grama de argila), as demais não apresentaram índices de sorção. No entanto, após as argilas passarem por tratamento com brometo de hexadeciltrimetilamônio, a bentonita pôde remover até 14,76 mg de íons nitrato por grama de argila.

WANG *et al.* (2007) utilizaram palha de trigo como sorvente na remoção de NO₃⁻ a partir de soluções aquosas. A palha de trigo crua foi seca em estufa, peneirada (150 - 250 mm) e em seguida reticulada com epícloridrina e dimetilamina. Os resultados indicaram que o rendimento do sorvente aniônico e a capacidade total de troca aniônica foram respectivamente de 350% e 2,57 mEq.g⁻¹. Na presença de outros íons, a capacidade de remoção de NO₃⁻ reduziu 50%.

AYYASAMY *et al.* (2007) removeram nitrato de águas subterrâneas usando um sistema de duas fases: na primeira fase realizaram um tratamento biológico (desnitrificação biológica), degradando o nitrato por ação bacteriana; na segunda fase utilizaram redução química. A concentração inicial de nitrato foi de 500 mg.L⁻¹.

Inicialmente foi investigada a fonte de carbono mais eficiente. Para esta análise foram utilizados amido, glicose e celulose. Assim, o amido foi o que apresentou os melhores resultados, sendo que, após 72 horas, 86 a 89% do nitrato foi removido da solução. Na segunda fase, a cal foi o redutor químico que apresentou os melhores resultados, removendo todo o restante do nitrato da solução.

OZTURK e BEKTAS (2004) apresentaram um estudo em que foram utilizados quatro sorventes com diferentes características: sepiolita, sepiolita modificada com HCl, escória e carvão em pó ativado para remoção de nitrato em solução aquosa. A concentração de nitrato foi de 100 mg.L^{-1} para os testes iniciais. Testes preliminares mostraram que a escória não remove nitrato de soluções aquosas. Os resultados indicaram que a sepiolita, quando tratada com HCl, apresenta ótimos resultados na remoção do nitrato da água de abastecimento público, chegando a 97% de remoção. Os autores também estudaram a remoção de nitrato na presença de outros íons (sulfato, fosfato e amônio). No entanto, os resultados não foram satisfatórios, pois o percentual máximo de remoção não passou de 44% para o carvão ativado, que neste caso apresentou os melhores resultados.

KASSAEE *et al.* (2011) estudaram a remoção de nitrato em soluções aquosas através do uso de ferro zero valente obtido por dois processos distintos. No primeiro caso, as nanopartículas de ferro zero valente foram obtidas pela aplicação de uma corrente de 50 A/cm^2 a um par de eletrodos de Fe em água destilada. No segundo caso, as nanopartículas de ferro zero valente foram obtidas por redução de FeSO_4 por NaBH_4 . Para uma amostra contendo $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrato, o primeiro caso se mostrou muito eficiente atingindo 96% de remoção quando a força iônica do meio foi aumentada com adição de KCl 0,1M.

KOCOUREK (2008) estudou a remoção de nitrato em soluções aquosas utilizando como sólido sorvente uma espécie de macrófita (*Eichhornia crassipes*). A capacidade de sorção para esta macrófita foi estudada variando a concentração de nitrato na solução, e os melhores resultados foram obtidos para concentrações iniciais entre 40 e 60 mg.L^{-1} , nas quais foi obtido 89% de remoção.

1.2.5. Carvão Ativado

O carvão ativado é um dos sorventes mais utilizados no tratamento de efluentes gasosos e líquidos quando se faz o uso de sorção. Vários materiais carbonáceos podem ser utilizados para a produção de carvão ativado, tais como: antracito, lignita (ou linhito), madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros. SUZUKI (1990) descreve que, durante a pirólise, a fração volátil e substâncias de baixa massa molar são removidas. O material resultante pode ser submetido à ativação física ou química.

Na ativação física, utilizam-se as propriedades oxidantes de gases como o vapor d'água a temperaturas menores que 800°C ou CO₂ a temperaturas elevadas entre 700 e 1100°C, resultando em uma estrutura porosa bastante fina apropriada para o uso em processos de sorção (RUTHVEN, 1984). A grande vantagem desta forma de ativação em relação à ativação química é que nesta a degradação do meio ambiente é menor, pois os subprodutos são gases como CO₂ e CO, em baixos teores.

Na ativação química, vários agentes químicos podem ser utilizados, tais como ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃, NaOH, H₂SO₄, etc., agindo no desenvolvimento da porosidade por meio de desidratação e degradação. Carvões ativados com área de superfície muito alta têm sido preparados por ativação química. A vantagem da ativação química sobre a física está relacionada com a obtenção de rendimentos superiores, resultantes do fato de a ativação química se processar em uma única etapa. Além disso, realiza-se a temperaturas de ativação inferiores do processo de ativação física. Por outro lado, o processo de ativação química exige que seja feita uma lavagem do sólido após ativação para eliminação do agente de ativação bem como dos produtos da degradação, gerando contaminantes líquidos e exigindo o tratamento destes efluentes.

Os carvões ativados são materiais constituídos majoritariamente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos tais como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. Estes materiais têm uma estrutura porosa formada por poros de diferentes dimensões, originando uma área específica e uma capacidade de sorção muito particular. Além disso, os heteroátomos presentes na constituição do carvão ativado podem ou não

dar origem a grupos funcionais, e a sua presença ou ausência na superfície do carvão conferem-lhe propriedades químicas relevantes.

A estrutura e o tamanho dos poros do carvão ativado são propriedades importantes no processo de sorção. Diferenças nas características de sorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material.

O carvão ativado pode ser encontrado comercialmente na forma de pó (PAC, do inglês "*Powdered Activated Carbons*"), granular (GAC, do inglês "*Granular Activated Carbons*") ou peletizada.

A superfície do carvão ativado é normalmente apolar. Desta forma, esse tipo de sorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico. É utilizado principalmente na sorção de compostos orgânicos, como na clarificação de açúcar, purificação de água, sistemas de recuperação de solventes e sistemas de purificação de ar (RUTHVEN, 1984).

Conforme SUZUKI (1990), complexos (ou compostos) oxigenados, provindos da matéria de origem do carvão ou de processos de oxidação durante a ativação ou estocagem, que estão presentes na superfície do carvão ativado, conferem uma natureza polar (proporcionando hidrofiliabilidade e acidez) ao carvão. Principalmente são encontrados grupos carboxílicos fortes, grupos carboxílicos fracos, grupos fenólicos e grupos carbonílicos.

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 *et al.* (2005) propuseram a modificação química da superfície do carvão ativado comercial, de forma a torná-lo positivamente carregado e propício à sorção de ânions.

1.2.6. Modificação da Superfície do Carvão Ativado

O carvão ativado tem provado ser um sorvente eficaz para remoção de uma vasta variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso, ou em correntes gasosas. É um sorvente amplamente utilizado no tratamento de águas residuais, devido à sua área de superfície ser excepcionalmente elevada. Além disso, apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida e um amplo espectro de grupos funcionais de superfície. Sendo um material de suporte inerte e poroso, é capaz de distribuir produtos químicos em sua superfície hidrofóbica, tornando-a acessível a outros reagentes. Enquanto que a eficácia do carvão ativado atuando como sorvente para uma grande variedade de contaminantes é bem reconhecida, muitas pesquisas sobre carvão ativado modificado estão ganhando destaque devido à necessidade de se desenvolver carvão ativado com afinidade para certos contaminantes, buscando a remoção de diversos tipos de íons em efluentes industriais.

É, portanto, essencial estudar os diversos fatores que influenciam a capacidade de sorção do carvão ativado antes da sua modificação, para que ele possa ser adaptado exatamente às especificidades físicas e químicas desejadas, objetivando aumentar sua afinidade com o soluto (metais, íons inorgânicos ou espécies orgânicas) (YIN *et al.*, 2007).

Pesquisas recentes têm enfatizado a modificação do carvão ativado comercial. Essas modificações físicas, químicas e biológicas podem ser realizadas de diversas formas como apresentado na Figura 1.5.

Estas técnicas foram desenvolvidas para alterar significativamente uma característica do carvão ativado, embora, na realidade, todos os tratamentos que modificam uma característica do carvão ativado podem causar alterações mínimas não intencionais em outras características. A Tabela 1.2 apresenta as vantagens e desvantagens das técnicas de modificação existentes no que diz respeito aos aspectos técnicos de sorção.

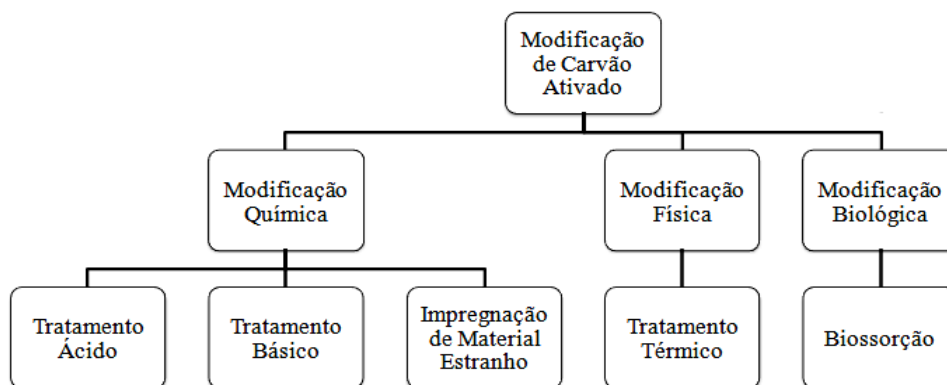


Figura 1.5. Técnicas de modificação de carvão ativado.

Fonte: Adaptada de YIN *et al.* (2007).

Tabela 1.2. Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação da superfície dos carvões ativados

Modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Características químicas	Ácido	Aumenta a acidez dos grupos funcionais na superfície do carvão ativado, melhorando a capacidade de quelação com espécies metálicas.	Pode diminuir a área de superfície BET e volume de poros. Tem efeitos adversos sobre sorção de produtos orgânicos. Pode gerar gases indesejados (SO ₂ , NO ₂).
	Básico	Aumenta a sorção de compostos orgânicos.	Pode, em alguns casos, diminuir a sorção de íons metálicos.
	Impregnação de material estranho	Aumenta a capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e volume de poros.
Características físicas	Térmico	Aumenta a área de superfície BET e volume de poros.	Diminui grupos funcionais com oxigênio da superfície.
Características biológicas	Biossorção	Prolonga a vida do carvão ativado por oxidação de compostos orgânicos antes que ocupem sítios ativos.	Pela formação de biofilme, pode impedir a difusão do sorvato.

Fonte: Adaptada de YIN *et al.* (2007).

A superfície do carvão ativado pode exibir características ácidas, básicas ou neutras, dependendo da presença de grupos funcionais de superfície. Tem sido amplamente reconhecido que a remoção de espécies químicas por sorção em carvão ativado é predominantemente devido à formação de superfícies complexas entre as

espécies químicas (solvatos) e os grupos funcionais de superfície. Isso é especialmente importante no caso de remoção inorgânica e metais de soluções aquosas, onde o carvão ativado é geralmente menos eficiente em relação à eliminação de compostos orgânicos (ADHOUM e MONSER, 2002).

O carvão ativado modificado quimicamente com surfactantes catiônicos apresenta carga de superfície positiva, assim, compostos aniônicos podem ligar-se nele por interação eletrostática ou troca iônica. Muitos estudos foram desenvolvidos objetivando melhorias nos processos de sorção aniônicos.

FÉRIS *et al.* (2005) propuseram a modificação química da superfície do carvão ativado comercial utilizando CaCl_2 , de forma a torná-lo positivamente carregado e propício à sorção de ânions. Os resultados demonstraram que a técnica apresenta eficiência acima de 60%.

HONG *et al.* (2009) modificaram quimicamente com surfactante catiônico (cloreto de cetilpiridínio) um carvão ativado em pó, e utilizaram na sorção de: cromato $[(\text{CrO}_4)^{-2}]$, ferricianeto $[(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{-3}]$ e arseniato $[(\text{AsO}_4)^{-3}]$. Para o cromato e ferricianeto a remoção foi completa com 4 g.L^{-1} de carvão ativado em pó modificado, já para o arseniato a eficiência na remoção foi inferior aos outros ânions. Os autores afirmam que a sorção acontece por interação eletrostática. Assim, em seguida os contaminantes sorvidos no carvão eram separados por ultrafiltração.

CHO *et al.* (2011) estudaram a modificação de carvão granular ativado modificado com quaternário de amônio contendo tensoativo catiônico (cloreto de trimetilamônio) para remover nitrato e Cr (VI) de soluções aquosas. A eficiência de remoção para ambos contaminantes aumentou à medida que a concentração do polímero aumentou para 0,25%, mas diminuiu rapidamente quando a concentração do polímero passou para 2,5%. Com a maximização da sorção, o equilíbrio para nitrato e Cr (VI) no processo foi 26 e 81 mg.g^{-1} , respectivamente. O estudo também mostrou que a capacidade de sorção para Cr (VI) diminuiu continuamente com o aumento do pH da solução, mas tal efeito foi menos significativo para o nitrato.

PARETTE e CANNON (2005) propuseram a modificação química de carvão ativado granular com cloreto de cetiltrimetilamônio para melhorar a remoção de perclorato em

águas subterrâneas. Eles relataram que foi possível reduzir o tempo de sorção em até 30 vezes quando comparado ao uso de carvão ativado sem a modificação catiônica.

1.2.7. Isotermas de Sorção

O conceito fundamental na avaliação do processo de sorção consiste na isoterma de sorção, que representa uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido ($Q_e [mg.g^{-1}]$) e a pressão ou concentração em massa na fase fluida ($C_e [mg.L^{-1}]$) a uma temperatura constante.

Pela observação das isotermas é possível avaliar a porosidade do material sorvente. Assim, esta se torna uma ferramenta importante no estudo da caracterização destes materiais.

As isotermas de sorção física podem ser classificadas em seis tipos característicos segundo IUPAC (1985), e estão apresentados na Figura 1.6.

- a. Tipo I – côncava em relação ao eixo da pressão relativa e tende a um valor constante quando a pressão tende a 1. É o tipo de isoterma mais comumente encontrada. Os sólidos apresentam microporos com área superficial relativamente pequena;
- b. Tipo II – nesta isoterma têm-se sólidos não-porosos ou macroporosos, na qual ocorre sorção em monocamada e multicamada. O ponto B indica o estágio em que a monocamada está completa e inicia-se a sorção multicamada;
- c. Tipo III – isoterma convexa em relação ao eixo da pressão relativa. Este tipo de isoterma não é comum. Trata-se de uma sorção não favorável;

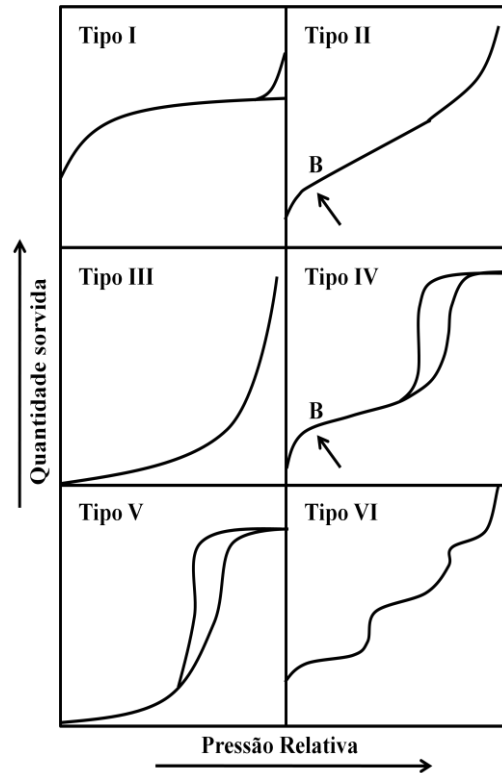


Figura 1.6. Tipos de isothermas de sorção física para gases de acordo com IUPAC. B: formação de monocamada.

Fonte: Adaptada de IUPAC (1985).

- d. Tipo IV – nesta isoterma é observada histerese, que é o fenômeno no qual as curvas de sorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há formação de um menisco côncavo. Vários sorventes industriais apresentam esse tipo de isoterma;
- e. Tipo V – esta isoterma é bastante incomum e está relacionada com a isoterma tipo III, pois as interações entre sorvato e sorvente são muito fracas; e
- f. Tipo VI – nesta isoterma observa-se uma configuração em degraus, em que cada degrau é uma camada sorvida. Esse tipo de isoterma ocorre em superfícies uniformes não-porosas.

Segundo estudos realizados por GILES *et al.* (1960), um sistema de classificação para isotermas de sorção em solução aquosa foi proposto, conforme apresentado na Figura 1.7.

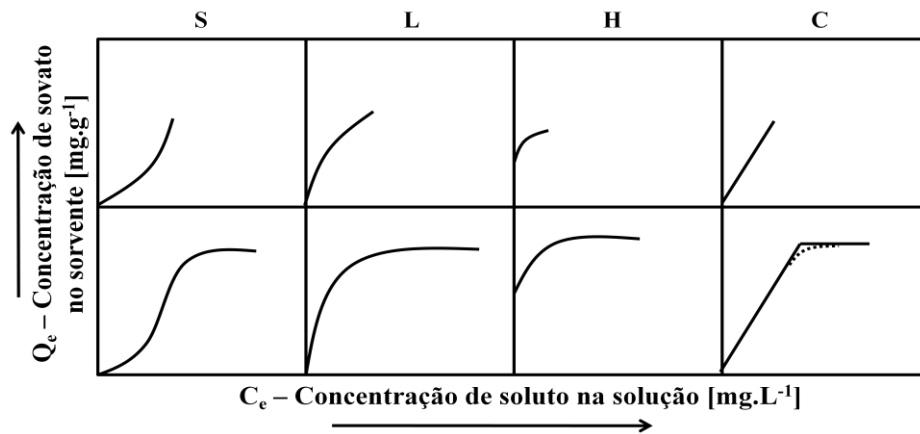


Figura 1.7. Sistema de classificação das isotermas S, L, H e C

Fonte: Adaptada de GILES *et al.* (1960).

As isotermas de sorção segundo GILES *et al.* (1960) foram divididas em quatro classes principais, de acordo com a natureza da inclinação da porção inicial da curva. As classes são:

- i. Isoterma S – caracterizada por uma inclinação inicial com tendência a verticalização com o aumento da concentração de soluto na solução e consequente aumento das moléculas sorvidas, o que sugere que a afinidade entre o sorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente;
- ii. Isoterma L (Langmuir) – caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do sorvente. As moléculas são sorvidas na superfície, às vezes os íons sorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte;
- iii. Isoterma H (*High affinity*) – caracterizada por uma inclinação inicial muito grande (vertical) seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto, muitas vezes dada por solutos sorvidos como micelas iônicas; e

- iv. Isoterma C (Partição constante) – caracterizada por uma inclinação constante indicando que o soluto é sorvido mais rapidamente que o solvente.

1.2.8. Modelos de Isotermas de Sorção

Há dois modelos de isotermas amplamente aceitos e facilmente linearizáveis propostos por Langmuir e Freundlich, respectivamente, utilizados para descrever matematicamente a sorção de monocomponentes.

Isoterma de Langmuir

Um dos modelos teóricos de isotermas mais simples e que considera a sorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (Equação 1.1.) (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.

A Equação 1.1 representa a equação da isoterma de Langmuir:

$$Q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.1)$$

A Equação 1.1 pode ser expressa na forma linear, que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria a um conjunto de dados experimentais.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (1.2)$$

onde: Q_e é a quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em mg.g^{-1} ; $q_{\text{máx}}$ é a constante de capacidade máxima de sorção, expressa em mg.g^{-1} ; K_L a constante de energia de sorção, expressa em L.mg^{-1} ; e C_e a concentração do soluto em equilíbrio, expressa em mg.L^{-1} . As constantes de Langmuir, $q_{\text{máx}}$ e K_L são obtidas da inclinação e interseção, respectivamente, da reta ajustada em um gráfico de (C_e / Q_e) versus C_e .

A isoterma de Langmuir em muitos aspectos apresenta limitações, e isso se deve entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, em muitos sistemas a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais. As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termo de um fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L , que é uma constante adimensional definida conforme a Equação 1.3 que possibilita avaliar a forma da isoterma conforme mostra a Tabela 1.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_m} \quad (1.3)$$

sendo C_m a maior concentração inicial do soluto em solução.

Tabela 1.3. Fator de separação (R_L) relacionado à forma da isoterma de Langmuir.

Fator de separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Isoterma de Freundlich

Pelo relato de DABROWSKI (2001), a isoterma de Freundlich foi proposta por Boedecker em 1895 como uma equação empírica. Esta equação é conhecida na literatura como a equação de Freundlich, porque foi ele quem atribuiu grande importância e popularizou seu uso.

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução, sendo aplicada em casos não ideais. É possível interpretá-la teoricamente em termos de sorção em superfícies energeticamente heterogêneas e sorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de sorção.

SUZUKI (1990) descreve que a equação de Freundlich, por se tratar de uma relação empírica, permite observar que não há limite para a capacidade de sorção, pois a quantidade sorvida tende ao infinito quando a concentração da solução aumenta.

Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste, particularmente para a sorção sólido-líquido (MCCABE *et al.*, 1993).

A Equação 1.4 é a representação da equação de Freundlich:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

A Equação 1.4 pode ser expressa na forma linearizada, que é a mais utilizada para verificar a aplicabilidade da teoria. A forma linear da equação de Freundlich é dada pela Equação 1.5:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.5)$$

onde: Q_e representa a quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em mg.g^{-1} ; K_f a capacidade de sorção, expressa em $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$; e C_e a concentração do soluto em equilíbrio, expressa em mg.L^{-1} . K_f e $1/n$ são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de sorção do sorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente. O expoente $1/n$ fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de

$1/n$, mais favorável é o processo de sorção. K_f e $1/n$ são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$.

1.2.9. Regeneração de Carvão Ativado

Existem vários métodos estabelecidos para a regeneração de carvão ativado saturado com íons que foram apresentados no passado e vêm sendo constantemente estudados.

SHENDE e MAHAJANI (2002) estudaram a regeneração oxidativa por via úmida de carvão ativado carregado com corantes. O carvão saturado foi oxidado em água destilada por oxidação úmida na faixa de temperatura de 150 - 250°C com pressão de oxigênio entre 0,69 – 1,38 MPa, por tempo aproximado de 3 horas. Conforme relatado, foi possível regenerar 98% no primeiro ciclo e 40% após o quarto ciclo usando as mesmas condições experimentais.

WENG e HSU (2008) investigaram um processo eletroquímico aplicado à regeneração de carvão ativo saturado proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais. O processo mostrou bom desempenho atingindo 91% de regeneração em condições ideais de processo. Os autores ainda compararam o estudo com outras formas de regeneração, dentre elas, regeneração térmica, por ultrassom e por lavagem. A regeneração eletroquímica se mostrou bastante eficaz, econômica e viável quando comparada a outros processos regenerativos.

TAN e LEE (2008) avaliaram a eficiência do CO₂ supercrítico na dessorção em leito fixo de carvão ativado saturado com tolueno. Para uma operação em 315 K, 11,72 MPa e 1,57 cm³.min⁻¹ de CO₂, obtiveram 100% de dessorção após 50 minutos de operação.

SABIO *et al.* (2004) utilizaram três métodos de regeneração térmica: pirólise, pirólise-gaseificação e gaseificação direta, aplicados em carvão ativado saturado com *p*-nitrofenol. Os três métodos mostraram bons resultados, no entanto, a gaseificação direta apresentou 87% de recuperação na capacidade de sorção do carvão ativado regenerado. O

estudo também aborda a diferença entre o CO₂ e o ar como agentes na gaseificação. Ambos apresentaram resultados bons na recuperação do carvão ativado. Assim, o que determina o uso do agente para o caso específico é apenas o custo e o tempo de regeneração. No estudo, o ar apresentou o melhor custo-benefício.

COONEY *et al.* (1983) avaliaram dezenove solventes em processo batelada que envolve a dessorção de sorvato orgânico (fenol) de carvão ativado. Três dos melhores solventes que também possuem miscibilidade completa com água (acetona, dimetilformamida, metanol) foram testados ainda em leito fixo. Os efeitos da temperatura e vazão de solvente sobre dessorção de fenol foram avaliados. Os autores verificaram que a temperatura do solvente e a vazão não são variáveis críticas. O volume e o tipo de solvente foram os fatores mais importantes na dessorção de fenol. O metanol apresentou os melhores resultados, atingindo 88% da capacidade de sorção após uma hora de regeneração, e essa capacidade essencialmente estabilizou após 5 regenerações em um valor de 81% da capacidade comparada ao carvão ativado novo. Os autores destacam como vantagens nesta técnica a eficiência do etanol, a facilidade de execução do processo e a possibilidade de recuperação do solvente.

LIU *et al.* (2007) estudaram a regeneração por irradiação de micro-ondas em carvão ativado saturado com 2,4,5 triclorobifenil (PCB29). O processo de sorção foi realizado em uma coluna de fluxo contínuo. Após a sorção, o carvão carregado com PCB29 era seco a 103°C, e regenerado em um reator de quartzo por 2450 MHz de irradiação a 700 W por 5 minutos. A eficiência do processo foi analisada por determinação das taxas e quantidades de PCB29 sorvido em sucessivos ciclos de sorção/regeneração. Foi verificado que, depois de vários ciclos, a taxa de sorção aumentou, enquanto que a capacidade de sorção diminuiu. Para explicação desse fato, os autores atribuem à mudança das propriedades texturais do carvão. Segundo o estudo, o processo regenerativo por irradiação de micro-ondas é funcional e eficiente. Os melhores resultados indicaram que quase todo o PCB29 sorvido no carvão ativado era degradado em 3 minutos.

COELHO *et al.* (2006) estudaram o efeito das propriedades químicas e estruturais da superfície do carvão ativado, em processo de sorção de molinato em soluções aquosas, com posterior bioregeneração utilizando culturas bacterianas. A bioregeneração foi

favorecida em carvões ativados com poros maiores, que consistem principalmente em meso e macroporos.

DROUCHE *et al.* (2009) desenvolveram um método de tratamento para regenerar carvão ativado saturado com H₂S utilizando eletrodialise equipada com membranas catiônicas, aniônicas e uma bipolar. Os resultados apresentados mostraram regeneração de 90%. O uso da membrana bipolar torna possível regenerar o carvão saturado, sem adição de produtos químicos. Assim sendo, o processo apresenta-se muito atraente principalmente em relação a questões financeiras.

Dentre as diferentes técnicas de regeneração, cada uma apresenta suas respectivas características e área de aplicação. 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 (principalmente com compostos orgânicos). 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 como tratamento de efluentes com altas concentrações de ânions e efluentes contendo sorvatos de elevados valores comerciais.

GUO *et al.* (2011) destacam algumas vantagens e desvantagens na prática da regeneração de carvão por solventes. Entre as vantagens destacam-se: 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. Entre as desvantagens destacam-se: 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.

Capítulo 2

Metodologia Experimental

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

2.1. Sólido Sorvente

O sólido sorvente utilizado na realização dos testes de sorção/regeneração foi o carvão ativado granular comercial, com granulometria entre 1 e 2 mm, fornecido por Synth. Para caracterização do sólido sorvente, foi determinada a massa específica aparente, massa específica real, ponto de carga zero e a área superficial.

2.1.1. Determinação da Densidade Aparente do Carvão (d_a)

A determinação da densidade aparente foi realizada com base na norma ASTM D2854-96, utilizando provetas graduadas de 100 mL. Inicialmente é determinada a massa

da proveta, após, a amostra de carvão é colocada na proveta até o volume de 50 mL, sendo determinada a massa da proveta mais o carvão. A diferença entre a massa da proveta e a massa da proveta mais o carvão, determina a massa de carvão que ocupa 50 mL. A densidade aparente foi determinada conforme Equação 2.1:

$$d_a = \frac{\text{massa de carvão [g]}}{\text{volume ocupado pelo carvão [mL]}} \quad (2.1)$$

2.1.2. Determinação da Massa Específica do Carvão (ρ)

A determinação da massa específica foi realizada utilizando provetas graduadas de 100 mL. Foram adicionados 50 mL de água na proveta. Em seguida, foi adicionada uma porção de carvão com massa conhecida. A variação no volume indica o espaço ocupado pela massa de carvão. Assim, pela Equação 2.2, foi determinada a massa específica do carvão.

$$\rho = \frac{\text{massa de carvão [g]}}{\text{Volume final - volume inicial [mL]}} \quad (2.2)$$

2.1.3. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoelétrico é definido como o pH em que a superfície do sorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação neste estudo é denominada “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consistiu em se fazer uma mistura de 50 mg do sorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, e calculando uma média entre os pontos que

tendem a um mesmo valor, foi obtido o PCZ que corresponde à faixa na qual o pH se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, quando a superfície comporta-se como um tampão.

2.1.4. Determinação da Área Superficial

As áreas superficiais do carvão ativado e carvão ativado tratado com CaCl_2 foram determinadas pelo método de adsorção do azul de metileno (VAN DEN HUL e LYKLEMA, 1968). Este método consiste em determinar a máxima capacidade de adsorção do azul de metileno na superfície do sólido. Assim, com base no tamanho da molécula de azul de metileno é calculada a área total ocupada pelas moléculas adsorvidas, e essa área é então dita como a área superficial do sólido em questão, que neste caso foram o carvão ativado e o carvão ativado tratado.

Para a determinação preparou-se uma solução mãe de 250 mg.L^{-1} de azul de metileno, da qual se fez todas as demais soluções utilizadas no experimento.

Inicialmente, foram preparadas soluções com concentrações iguais a: 0,05; 0,1; 1; 2; 5; 10; 15 e 20 mg.L^{-1} . Com tais soluções, foi construída a curva padrão para análise da concentração de azul de metileno.

Preparou-se uma solução de 20 mg.L^{-1} para um ensaio preliminar no qual foi determinada a quantidade de carvão a ser utilizada nos testes de sorção para a determinação da área superficial.

Foram preparadas soluções de 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50; 60; 70 e 80 mg.L^{-1} de azul de metileno, as quais, juntamente com o carvão foram, submetidas ao ensaio de adsorção. O ensaio foi realizado com agitação contínua por período de 60 minutos, e posteriores 24 horas de repouso. Ao final, foram coletadas amostras das soluções resultantes do processo de adsorção, com as quais se determinou a absorvância em espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda igual a 660 nm. Com o valor da absorvância e a equação da curva de calibração (curva padrão), determinou-se a concentração de azul de metileno. Ainda,

com base na isoterma de Langmuir, foi determinada a máxima capacidade de adsorção do azul de metileno para o carvão e, assim, chega-se à área superficial.

2.2. Sorvato

Como sorvato foi utilizado nitrato de sódio (NaNO_3) da Dinâmica[®] com 99 % de pureza (PA-ACS) (Nome IUPAC *Sodium Nitrate*). É um composto químico de fórmula NaNO_3 , massa molar 84, 9947 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, massa específica 2,257 $\text{g}\cdot\text{cm}^3$, ponto de fusão 308°C, solubilidade em H_2O a 25°C 92,1 $\text{g}/100\text{mL}$, sólido cristalino, inodoro e incolor, não reativo em H_2O , não inflamável, podendo causar irritações leves nos olhos, garganta e pele quando em contato.

O nitrato de sódio é um sal anidro e neutro que em meio aquoso sofre dissociação iônica, liberando um cátion e um ânion de acordo com Equação 2.3 a seguir:



2.3. Preparo da Solução Sintética de Nitrato

Foram preparados 1000 mL de uma solução-mãe de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NO_3^{-} a partir de nitrato de sódio pós-secagem em estufa por 24 horas a 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 STANDARD METHODS, 2000) e o volume foi completado com água destilada e deionizada.

2.4. Modificação Química Superficial do Carvão

Foram preparados 1000 mL de uma solução de 2000 mg.L⁻¹ de CaCl₂ dihidratado. Para tanto, pesou-se 2 g de CaCl₂ • 2H₂O e dissolveu-se com água deionizada. Após completa dissolução do sal, transferiu-se o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi completado com água deionizada. Do balão volumétrico a solução preparada foi posta em um béquer de 1000 mL, este foi acondicionado em equipamento de teste de jarros. Em uma balança analítica, pesou-se aproximadamente 10 g de carvão granular ativado. Ligou-se o equipamento de teste de jarros, lentamente acrescentou-se o carvão granular ativado. A mistura de carvão (10 g.L⁻¹) em solução ficou em agitação por 1 hora. Logo após, a solução foi filtrada e o carvão retido pelo filtro foi submetido à secagem por 24 horas, em temperatura ambiente (≈ 25 °C).

2.5. Determinação do pH Ótimo de Sorção

Foram realizados ensaios preliminares 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 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 suspensões foram então filtradas e analisadas por espectrofotometria UV/VIS para determinação da concentração de nitrato e remoção percentual.

Para os ensaios de pH na fase de sorção/regeneração, o procedimento foi o mesmo já descrito, porém foram preparadas amostras com pH na faixa de 2 a 10, com 200 mL de solução de nitrato (20 mg.L⁻¹), concentração de sorvente de 20 g.L⁻¹ e tempo 30 min.

2.6. Determinação do Tempo de Residência de Sorção

Após a determinação do melhor pH, 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 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. Posteriormente, as suspensões foram filtradas e analisadas no UV/VIS.

Para os ensaios de tempo na fase de sorção/regeneração o procedimento foi o mesmo previamente descrito, porém, utilizou-se 200 mL da solução de nitrato (20 mg.L^{-1}) e a concentração de sorvente determinada para os ensaios (20 g.L^{-1}). Os tempos pré-determinados foram 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 min.

2.7. Determinação da Concentração de Sólido Sorvente para Sorção

Para este estudo, foram utilizadas diferentes concentrações de sólido sorvente (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 e $17,5 \text{ g.L}^{-1}$) 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 suspensões foram filtradas e analisadas no UV/VIS.

Para os ensaios de concentração de sorvente na fase de sorção/regeneração o procedimento foi o mesmo descrito, porém, utilizou-se 200 mL da solução de nitrato (20 mg.L^{-1}) e variações na concentração de sorvente na faixa de $2,5 - 70 \text{ g.L}^{-1}$.

2.8. Ensaio de Sorção/Regeneração

Os ensaios de sorção/regeneração foram realizados de formas diferentes para as etapas preliminares e para as etapas finais. Nos ensaios preliminares, o sólido sorvente utilizado nos ciclos de sorção/regeneração teve sua superfície modificada com CaCl_2 uma única vez, antes do primeiro ciclo; nos ensaios finais de sorção/regeneração, realizou-se o processo de tratamento após cada etapa de sorção. Todos os processos envolvidos nas etapas de sorção ou dessorção foram realizados por ensaios em batelada. A seguir é descrito cada processo de forma sistemática.

2.8.1. Ensaio de Sorção/Regeneração - Parte I

Nos ensaios de sorção/regeneração parte I, foi utilizado para a etapa de sorção soluções de NO_3^- com concentração de 10 mg.L^{-1} , 2 g de carvão ativado para 200 mL de solução, tempo de sorção de 30 minutos e pH igual a 6. O processo iniciou-se pelo tratamento com CaCl_2 do carvão ativado conforme descrito no item 2.4. A solução de NO_3^- acondicionada em frascos de 200 mL foi submetida ao ajuste de pH e posteriormente colocado em equipamento agitador (Agitador de Wagner – Marconi), permanecendo pelo tempo determinado. Ao final do processo, filtrou-se a suspensão separando a fase sólida (carvão saturado com NO_3^-) da fase líquida, e desta separou-se alíquotas as quais foram submetidas ao espectrofotômetro para leituras de absorvância, a fim de determinar a concentração de NO_3^- na solução após a etapa de sorção. Com a concentração inicial e a concentração final de NO_3^- no processo foi possível calcular a remoção percentual através da Equação 2.4.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (2.4)$$

onde: C_i é a concentração de NO_3^- inicial na solução e C_f é a concentração de NO_3^- final na solução.

Com o carvão ativado saturado com NO_3^- realizou-se processo de regeneração no qual foram utilizados 200 mL de solução de regeneração em concentrações pré-estabelecidas de acordo com o agente de dessorção utilizado. O processo consistiu em adicionar a massa de carvão saturada em 200 mL de solução de regeneração, e submetê-la a agitação por 30 min no Agitador de Wagner. Ao final, a solução de dessorção foi descartada e o carvão passou por uma lavagem com 50 mL de água (25°C) completando o ciclo de regeneração. Com o carvão ativado regenerado, iniciou-se outra etapa de sorção, na qual ao final obteve-se a remoção percentual. Assim, foi possível determinar a eficiência percentual do processo de regeneração conforme Equação 2.5. O diagrama esquemático do processo é apresentado na Figura 2.1 e uma fotografia do Agitador de Wagner é apresentada na Figura 2.2. Esse processo foi realizado por 7 ciclos consecutivos para os reagentes $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O (60°C), HCl e CaCl_2 , salvo para NaOH onde foram realizados 5 ciclos, devido a baixa eficiência no processo.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Remoção (\%)} \text{ no ensaio}}{\left(\frac{\text{Remoção (\%)} \text{ inicial}}{100}\right)} \quad (2.5)$$

Para o processo utilizando água como agente regenerativo, a dessorção foi realizada em um béquer de 500 mL sobre uma chapa aquecedora, acoplado a um agitador mecânico de hélices. A temperatura foi controlada pela chapa aquecedora e por um termômetro instalado junto ao béquer. Depois do processo completo, filtrou-se a solução e o carvão foi submetido novamente à etapa de sorção. A eficiência também pôde ser calculada (Equação 2.5). O aparato experimental para a dessorção com água a 60°C é mostrado na Figura 2.3.

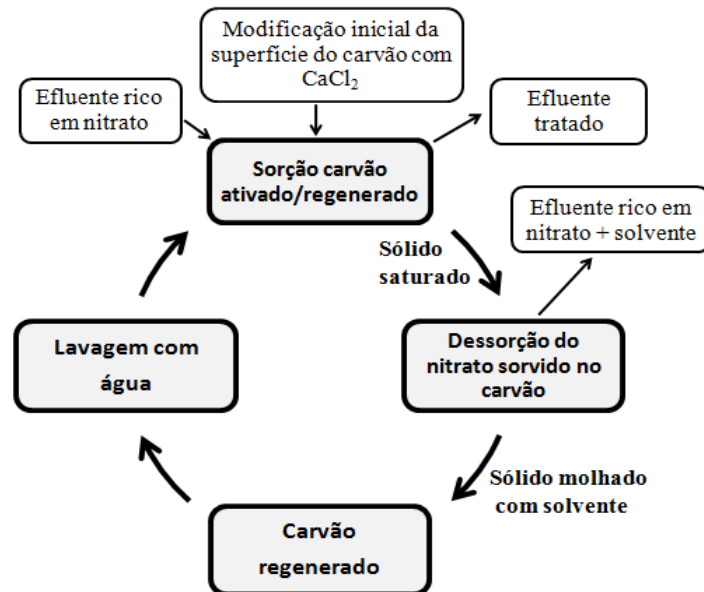


Figura 2.1. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração parte I.



Figura 2.2. Fotografia do Agitador de Wagner utilizado nos processos de sorção e dessorção.



Figura 2.3. Fotografia do aparato experimental utilizado para processo de dessorção com H₂O 60°C.

2.8.2. Ensaios de Sorção/Regeneração – Parte II

As condições experimentais desta etapa do estudo foram definidas utilizando como base artigos publicados na literatura, com concentração de NO₃⁻ de 20 mg.L⁻¹. Assim como nos ensaios da parte I, realizaram-se testes de variação de pH, tempo de sorção e concentração de sólido sorvente, objetivando otimizar o processo de sorção.

A etapa de sorção foi então realizada com 200 mL de solução de NO₃⁻ com concentração de 20 mg.L⁻¹, 4 g de sólido sorvente (20 g.L⁻¹), tempo de 30 minutos e pH 6. A etapa de sorção seguiu a mesma metodologia descrita na etapa de sorção realizada nos ensaios preliminares.

Para a etapa de regeneração foi utilizado como agente regenerativo CaCl₂, devido aos resultados apresentados nos ensaios preliminares. O carvão (4g) saturado com NO₃⁻ foi submetido ao processo de regeneração utilizando-se 400 mL de solução de CaCl₂ com concentração igual a 2000 mg.L⁻¹ (equivalente a 544 mg.L⁻¹ de Ca²⁺) acondicionados em béquer de 1000 mL agitado em equipamento de teste de jarros durante 30 min. A solução de regeneração foi a mesma para 20 ciclos. Durante o processo, o Ca²⁺ na solução de regeneração foi repostado para manter a concentração sempre próxima à concentração

inicial de 544 mg.L^{-1} , valor este determinado por apresentar os melhores resultados no processo. Após 20 ciclos de sorção/regeneração, o carvão foi submetido à dessorção ou com 50 mL HCl 100 mg.L^{-1} ou com 50 mL de H_2O a 60°C . Após este processo o carvão passou por tratamento de superfície com solução (nova) de CaCl_2 2000 mg.L^{-1} , solução esta utilizada posteriormente como solução regeneradora, sempre mantendo a concentração de Ca^{2+} próxima à concentração inicial de 544 mg.L^{-1} . Posteriormente a cada etapa, a remoção e a eficiência percentual foi determinada conforme descrito no item anterior. A Figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático utilizado para o processo de sorção/regeneração parte II.

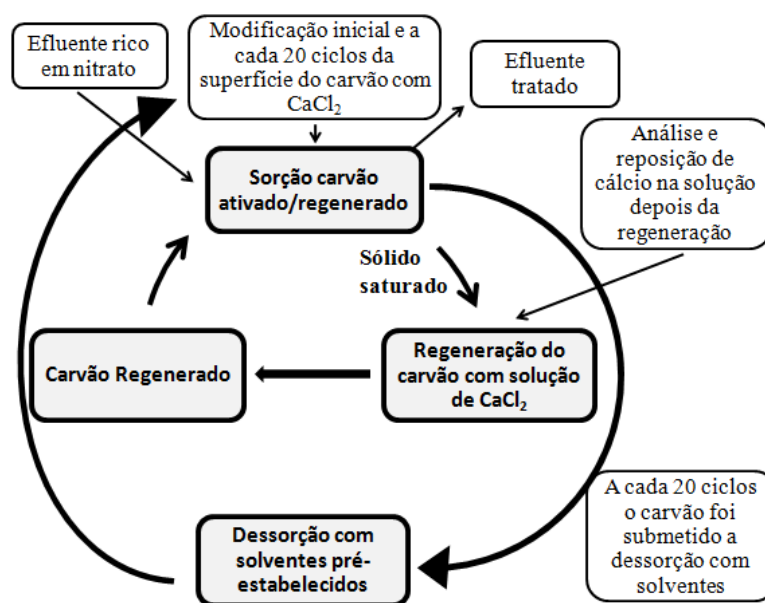


Figura 2.4. Diagrama esquemático do sistema utilizado nos ensaios de sorção/regeneração parte II.

2.9. Isotermas de Sorção

Determinaram-se as isotermas de sorção através de ensaios em batelada. Amostras contendo diferentes concentrações de NO_3^- (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; 50; 55; 60; 65; 70; 75 e 80 mg.L^{-1}) foram transferidas volumetricamente para os frascos de sorção, contendo massas constantes de sorvente. Após a mistura, os frascos foram acondicionados em agitador mecânico e permaneceram em agitação por 30 minutos. A suspensão final foi filtrada e alíquotas (50 mL) de cada frasco foram retiradas e

quantificadas mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro. Através da absorbância medida e da curva de calibração construída inicialmente, pode-se conhecer a concentração final de NO_3^- presente na fase fluida. Dessa forma, a concentração de soluto sorvido na fase sorvente foi determinada realizando-se um balanço de massa do sorvato, conforme Equação 2.6.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} \cdot V \quad (2.6)$$

onde: Q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida [mg.g^{-1}]; C_i a concentração de sorvato inicial [mg.L^{-1}]; C_e a concentração de equilíbrio ou final do sorvato [mg.L^{-1}]; V o volume da solução [L] e M_s a massa de sorvente [g].

Os dados experimentais da concentração do NO_3^- sorvido na fase sólida sorvente (Q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida (C_e) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros da isoterma de Langmuir, $q_{\text{máx}}$ e K_L , foram encontrados a partir da linearização da equação de Langmuir. A partir do gráfico C_e/Q_e versus C_e , os valores de $q_{\text{máx}}$ e K_L , foram retirados dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_f e n , foram retirados do gráfico $\log Q_e$ versus $\log C_e$. Os coeficientes, linear e angular da reta forneceram os valores de K_f e n , respectivamente.

2.10. Metodologia Analítica

2.10.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV-EDS (EDS, do inglês “*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*”), foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais

(LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando-se o microscópio eletrônico TM 3000 – Tabletop Microscope – HITACHI, acoplado com espectroscopia por energia dispersa, pelos quais avaliou-se a microestrutura externa e a composição elementar semi-quantitativamente do carvão ativado antes e após o processo de sorção e também antes e após o tratamento químico de superfície.

Para as análises, foram retiradas amostras de carvão ativado durante os ensaios realizados. Estas amostras foram secas à temperatura ambiente por no mínimo 72 horas antes de submetê-las à análise no MEV-EDS.

2.10.2. Determinações de pH

As determinações de pH foram realizadas em um pHmetro digital da Digimed (modelo DM-22) equipado com eletrodo de AgCl e medidor de temperatura. Para as análises envolvendo medidas de pH, inicialmente o equipamento foi calibrado para faixa ácida com soluções tampão de pH 7 e pH 4, e para faixa básica foi utilizado soluções tampão de pH 7 e pH 10.

Para garantir a qualidade das medidas de pH com o equipamento descrito anteriormente, foi realizado um ensaio de medidas de pH com soluções de pH conhecidas (soluções tampão). Estas soluções foram separadas em 4 amostras para cada pH (4, 7 e 10) e realizado as medições. Os resultados são mostrados na Tabela 2.1. Como as soluções possuíam o pH conhecido (soluções padrão), a exatidão pode ser estimada, garantindo assim a qualidade das leituras de pH nos ensaios.

Tabela 2.1. Resultados de exatidão e repetitividade para análise de pH.

pH	X_m	S_r	CV_r	r (95%)	Exatidão
4,00	3,99				100%
7,00	7,01	0,0012	0,0204	0,0033	100%
10,00	10,01				100%

X_m = valor médio; S_r = desvio padrão da repetitividade; CV_r = coeficiente de variação da repetitividade; r = limite de repetitividade.

A repetitividade nas medidas, demonstrada pelo desvio padrão da repetitividade (S_r), pelo coeficiente de variação da repetitividade (CV_r) e pelo limite de repetitividade (r) com 95% de significância, além disso, com 100% de exatidão considerando um erro absoluto de 0,01 para mais ou para menos, indicam que as leituras de pH com o equipamento avaliado expressam valores reais ou aceitáveis, garantindo assim a validação do método para análise de pH.

2.10.3. Metodologia Analítica de Cálcio

Para determinação quantitativa de cálcio (Ca^{2+}) nos processos de sorção/regeneração utilizou-se o método de titulação com EDTA (conforme descrito em STANDARD METHODS, 2000). Este método apresenta bons resultados em aplicações de controle e de rotina para níveis de Ca^{2+} em soluções aquosas. Apenas deve-se tomar cuidado para que as concentrações de Ca^{2+} não ultrapassem 50 mg.L^{-1} . Nessas concentrações, somente a absorção atômica ou métodos de emissão atômica são recomendados por causa de interferências muitas vezes encontradas com uso de EDTA. Por este motivo, tomou-se o cuidado para que as amostras submetidas à titulação não ultrapasassem o limite de concentração descrito.

2.10.4. Espectrofotometria UV/Visível

A metodologia analítica utilizada para quantificar o nitrato em solução aquosa foi espectrofotometria na região do UV-VISÍVEL, utilizando-se o equipamento Espectrofotômetro Cary Win-UV (modelo 1-E) modulado com o software Late-Breaking News. Trata-se de uma técnica recomendada pelo STANDARD METHODS (2000) e também apresenta vantagens como simplicidade de operação, robustez e baixo custo. Além disso, o analito (nitrato) em meio aquoso pode ser submetido à leitura diretamente, sem tratamento algum. Apenas as concentrações devem estar dentro uma faixa com limites máximo e mínimo.

2.10.5. Validação do Método Analítico por Espectrofotometria UV/Visível

Para a validação do método espectrofotométrico UV/VIS, foi construída uma curva analítica para o nitrato e avaliou-se a linearidade, o limite de detecção, o limite de quantificação e a sensibilidade. A prática de validação é essencial para definir se os métodos utilizados, desenvolvidos ou adaptados estão completamente adequados aos objetivos a que se destinam, a fim de se obter resultados confiáveis que possam ser satisfatoriamente interpretados, possibilitando o conhecimento das limitações e da confiabilidade nas medidas realizadas nas análises.

Curva analítica e linearidade

Para a construção da curva analítica utilizada na quantificação do nitrato nos testes de sorção, os padrões foram preparados por meio de diluições sucessivas, variando a concentração de nitrato na faixa de 1 a 15 mg.L⁻¹. As soluções padrões de nitrato foram preparadas com água destilada e deionizada por diluição a partir de uma solução estoque de concentração de 500 mg.L⁻¹.

A curva analítica para a quantificação do nitrato em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS é apresentada na Figura 2.5. A equação da reta gerada pela curva de calibração é mostrada na Equação 2.8.

$$Abs = 0,1484.C_F + 0,0599 \quad (2.8)$$

onde: *Abs* é a absorbância medida e *C_F* a concentração de nitrato na fase fluida.

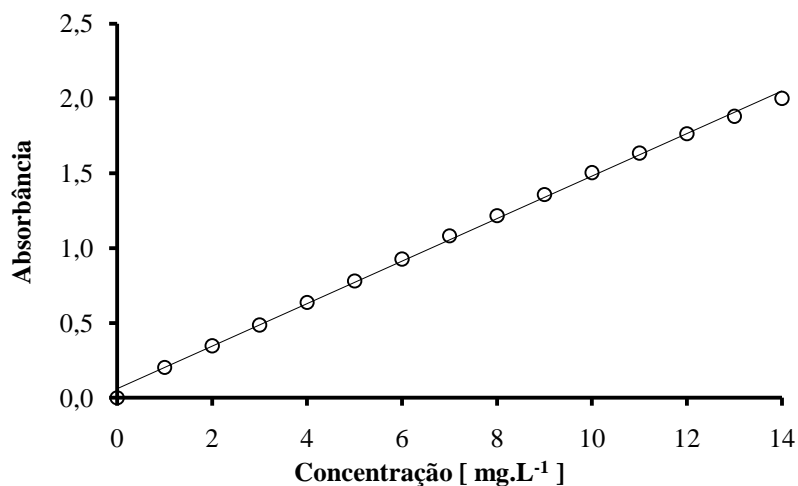


Figura 2.5. Curva analítica para a quantificação de nitrato em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 200 nm.

Equação obtida: $y = 0,1484 X (\pm 0,0013) + 0,0599 (\pm 0,0354)$; $R^2=0,9984$.

Limite de Detecção

O limite de detecção (*LD*) é a menor concentração que pode ser distinguida com certo nível de confiança. Toda a técnica analítica tem um limite de detecção. Para os métodos que empregam uma curva de calibração, esse limite é definido como a concentração analítica que gera uma resposta com um fator de confiança *k* superior ao desvio padrão do branco s_b , de acordo com a Equação 2.9.

$$LD = \frac{k \cdot s_b}{m} \quad (2.9)$$

onde: *m* é a sensibilidade da calibração.

Normalmente, o fator *k* é escolhido como 2 ou 3; para 2 o nível de confiança é 92,1% e para 3 o nível de confiança é 98%.

Limite de Quantificação

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. Pode ser considerado como

sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios-padrão. Na prática corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco).

O cálculo do limite de quantificação (LQ) segue a Equação 2.10.

$$LQ = 3.LD \quad (2.10)$$

Sensibilidade

Sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, ou seja, é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. Pode ser expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração, conforme Equação 2.11, e é determinada simultaneamente aos testes de linearidade. A sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada.

$$S = \frac{drs}{dc} \quad (2.11)$$

onde: S é a sensibilidade; drs é a variação da resposta; e dc é a variação da concentração.

Na Tabela 4.2 são apresentados os limites de detecção e quantificação, a sensibilidade e o nível de confiança para as análises de nitrato.

Tabela 2.2: Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), sensibilidade (S) e nível de confiança para a quantificação de nitrato em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS.

LD [mg.L ⁻¹]	LQ [mg.L ⁻¹]	S	Nível de confiança
0,631	1,892	0,1484	98%

2.10.6. Ajustes de Modelos aos Dados Experimentais

Os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) para as isotermas de sorção e análise de superfície específica pelo método de azul de metileno, foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear. Empregou-se o programa de planilha eletrônica da Microsoft® “Microsoft Office Excel 12.0/2007®”.

A validade dos modelos em reproduzir os dados experimentais foi verificada pela soma de quadrado de erros (SQE), pelo desvio padrão amostral (s), pela exatidão expressa no erro percentual médio absoluto ($\%Em$), pelo coeficiente de variância (CV) e pelo limite de repetitividade (r). Estes índices são calculados pelas equações 2.12 a 2.16 apresentadas a seguir.

$$SQE = \sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2 \quad (2.12)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2}{n-1}} \quad (2.13)$$

$$\%Em = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Q_{e,exp} - Q_{e,cal}|}{Q_{e,exp}} \right) \quad (2.14)$$

$$CV(\%) = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) * 100 \quad (2.15)$$

$$r = 2,8 \cdot s \quad (2.16)$$

onde: $Q_{e,exp}$ é a acumulação (sorção) experimental; $Q_{e,cal}$ é a acumulação calculada; n é o número de pontos experimentais e \bar{x} média aritmética.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

O presente capítulo foi dividido em duas partes: na primeira são apresentados os resultados referentes aos experimentos parte I com efluente sintético de NO_3^- na concentração de 10 mg.L^{-1} . Também foi avaliada a capacidade de sucessivos ciclos de sorção/regeneração com carvão ativado modificado quimicamente com CaCl_2 (somente antes da primeira sorção) e utilizando diferentes soluções regenerantes para a etapa de dessorção, com o objetivo de identificar os melhores agentes regenerativos.

Na parte II, foi utilizado efluente sintético de NO_3^- na concentração de 20 mg.L^{-1} . Os sucessivos testes de sorção/regeneração (S/R) foram realizados aplicando como agente regenerativo CaCl_2 , e a cada vinte ciclos (S/R) o material sorvente passou por dessorção com HCl e H_2O (agentes pré-determinados nos ensaios da parte I), objetivando determinar as melhores condições no processo sorção/regeneração.

3.1. Caracterização do Sólido Sorvente

A Tabela 3.1 apresenta os resultados das caracterizações para o carvão ativado e para o carvão ativado modificado com CaCl_2 .

Tabela 3.1. Características dos sorventes utilizados no estudo: carvão ativado e carvão ativado modificado.

	pH _{PCZ}	Densidade Aparente (d_a) [g.cm ⁻³]	Massa específica (ρ) [g.cm ⁻³]	$q_{m\acute{a}x}$ p/ azul de metileno [mg.g ⁻¹]	Área Superficial [m ² .g ⁻¹]
Carvão Ativado	7,53	0,619	1,138	12,3	26,31
Carvão Ativado + CaCl₂	7,16	0,619	1,138	11,3	23,00

Observa-se que a modificação química realizada no carvão ativado não provocou alteração na densidade aparente (d_a) assim como na massa específica (ρ) quando comparadas com os valores determinados para o carvão ativado sem modificação.

No que se refere ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), no entanto, os valores apresentaram diferenças, conforme esperado, devido as modificações na carga superficial provocadas pelo tratamento químico de superfície feito no sorvente.

Os resultados apresentados para determinação da área superficial mostraram maior área e conseqüentemente maior capacidade de sorção para o carvão ativado sem tratamento químico. Esta diferença pode ser atribuída ao tratamento químico realizado no carvão ativado modificado, ou seja, o tratamento diminui o ponto de carga zero do carvão ativado. Assim, como o azul de metileno é um composto catiônico, as atrações eletrostáticas diminuem ao agregar cálcio à superfície do sorvente.

RAPOSO *et al.* (2009) avaliaram a capacidade de sorção para três marcas de carvões comerciais ativados granulares e obtiveram valores de $q_{m\acute{a}x}$ (para azul de metileno) pela isoterma de Langmuir na faixa de 240 a 300 mg.g⁻¹. YENER *et al.* (2008) realizaram ensaios de sorção em carvão ativado em pó e granular e obtiveram valores de $q_{m\acute{a}x}$ pela isoterma de Langmuir de 21,5 e 91 mg.g⁻¹, respectivamente.

Os valores obtidos neste trabalho (Tabela 3.1) concordam com os valores apresentados por YENER *et al.* (2008) para o carvão ativado granular. Os valores encontrados por RAPOSO *et al.* (2009) estão bem acima dos valores encontrados neste trabalho e em outros trabalhos publicados na literatura, conforme anteriormente mencionado. Nos ensaios realizados fez-se 3 repetições, e, ainda, utilizou-se carvão ativado comercial de diferentes lotes como tentativa de minimizar erros. No entanto, os

valores de $q_{m\acute{a}x}$ foram sempre próximos de 12 mg.g^{-1} para o carvão ativado e 11 mg.g^{-1} para o carvão ativado modificado.

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersa (EDS)

As fotomicrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado comercial e carvão ativado comercial modificado quimicamente com CaCl_2 são mostradas na Figura 3.1 A e 3.1 B, respectivamente.

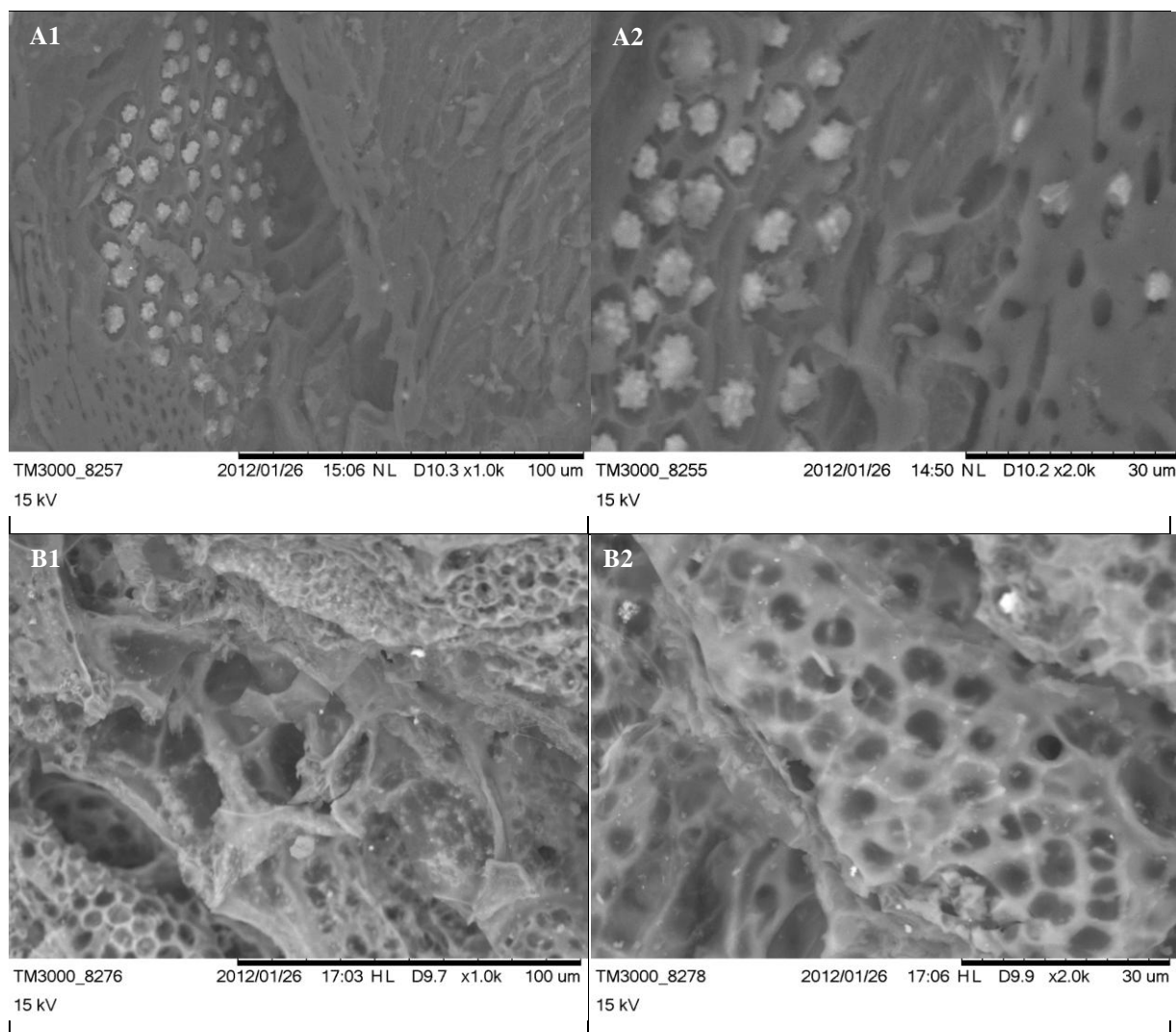


Figura 3.1. Fotomicrografias das amostras de: A- carvão ativado e B - carvão ativado + CaCl_2 .

Condição: A1, B1: ampliação de 1000x , A2, B2: ampliação de 2000x.

É possível observar para os dois casos, superfícies irregulares, heterogêneas e desordenadas. Não é possível observar diferenças nas fotomicrografias considerando o carvão ativado e carvão ativado modificado, ou seja, a modificação química proporcionada pelo CaCl_2 não apresentou mudanças aparentes na morfologia superficial. Isso ocorre devido às limitações técnicas do aparelho e do tamanho dos íons envolvidos na modificação da superfície do carvão, por exemplo, o raio iônico do Ca^{+2} é 1,35 Å.

Na Figura 3.2 estão apresentados os espectrogramas obtidos para as amostras de carvão ativado e carvão ativado modificado.

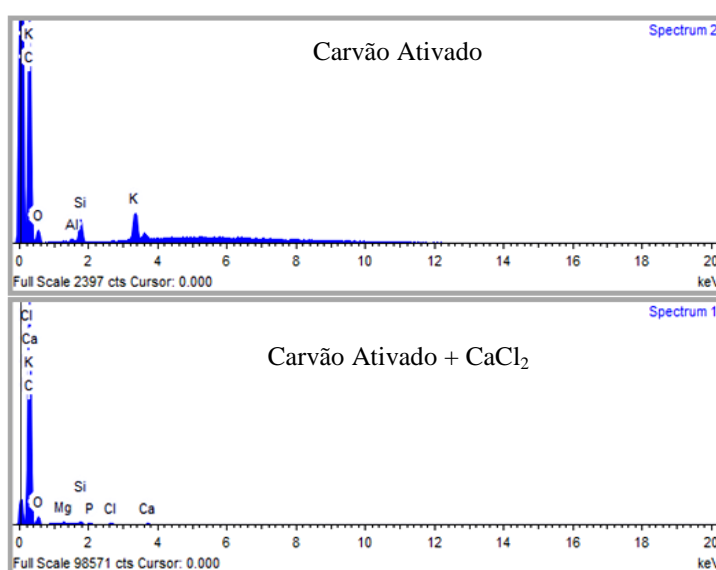


Figura 3.2. Espectrogramas EDS para carvão ativado e carvão ativado + CaCl_2 .

Na Tabela 3.2 estão apresentados, de forma semi-quantitativa, a composição elementar das amostras de carvão ativado e carvão ativado modificado obtidas por espectroscopia de raio-X com energia dispersa.

Pela análise da Figura 3.2 e Tabela 3.2 é possível observar a diferença na composição das amostras de carvão ativado e carvão ativado modificado. Nos diagramas pode ser visto que, para carvão ativado, não há presença de pico para cálcio, já no diagrama para o carvão ativado modificado observa-se a presença de cálcio. Essa diferença é comprovada através da composição elementar fornecida pelo ensaio MEV-EDS, onde para o carvão ativado não aparece cálcio na composição mássica do sorvente, já para o caso onde o carvão recebeu tratamento com CaCl_2 tem-se 0,509% de cálcio em massa.

Tabela 3.2. Composição elementar para os sorventes obtida por MEV-EDS.

Carvão Ativado			Carvão Ativado + CaCl ₂		
Elemento	% Massa	σ % Massa	Elemento	% Massa	σ % Massa
Carbono	70,951	1,183	Carbono	82,732	0,215
Oxigênio	17,863	1,057	Oxigênio	15,175	0,209
Alumínio	0,353	0,069	Magnésio	0,342	0,015
Silício	3,148	0,157	Silício	0,437	0,014
Potássio	7,685	0,338	Fósforo	0,156	0,013
			Enxofre	0,049	0,012
			Cloro	0,359	0,015
			Potássio	0,240	0,014
			Cálcio	0,509	0,017

Foi realizada uma análise pontual em uma amostra de carvão ativado modificado com CaCl₂ para verificar a presença de cálcio em determinado ponto da amostra que apresentou um detalhe diferente na morfologia observado nas fotomicrografias apresentadas na Figura 3.1. A ampliação foi de 3000x e a fotomicrografia juntamente com o espectrograma do detalhe estão apresentados na Figura 3.3.

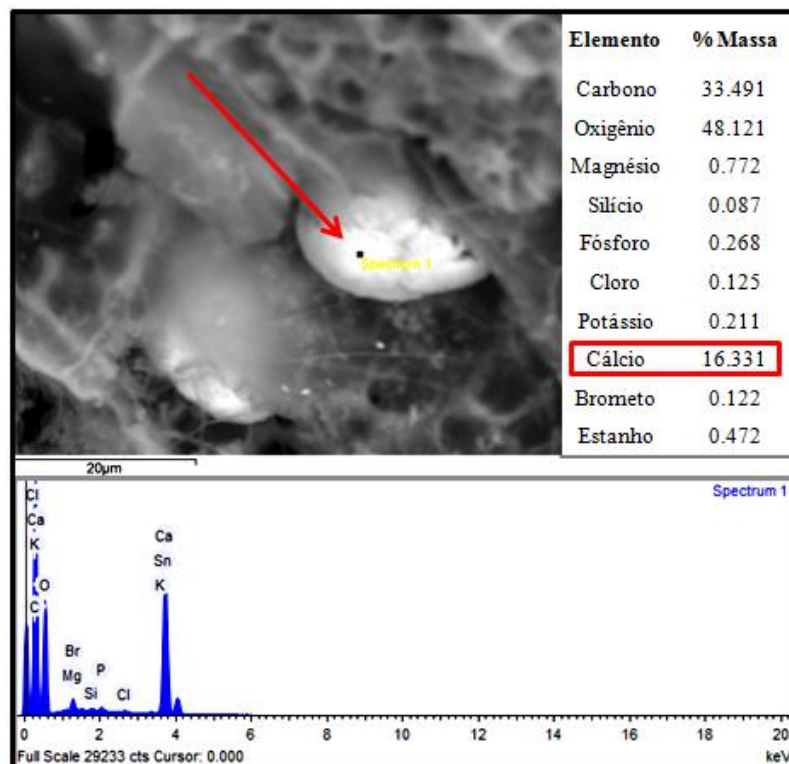


Figura 3.3. Fotomicrografia e espectrograma EDS com composição elementar para a amostra de carvão ativado modificado.

Condição: Ampliação de 3000x.

A Figura 3.3 mostra que o ponto onde foi realizado a espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (EDS) apresenta uma grande concentração de cálcio (16,331% em massa). Porém, não se pode dizer que a formação globular vista na Figura 3.3 seja totalmente cálcio, pois, para as condições de realização do experimento é impossível visualizar íons. O íon cálcio (Ca^{+2}) possui raio iônico de 1,35 Å (que equivale ao diâmetro de $2,7 \times 10^{-4} \mu\text{m}$); nesta figura tem-se uma aproximação de 3000 vezes, e o tamanho do glóbulo é de aproximadamente 20 μm . Estima-se que para visualizar um íon cálcio (Ca^{+2}) é necessária uma aproximação de 74.000 vezes. Neste caso, o equipamento limita o ensaio.

Mesmo com limite de visualização para íons, no ponto de determinação mostrado na Figura 3.3, essa diferença na morfologia é caracterizada por uma alteração devido à presença dos íons cálcio, que foram incorporados na modificação química superficial realizada no carvão ativado.

3.1.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os resultados obtidos nos ensaios do PCZ foram calculados fazendo-se uma média aritmética entre os pontos que se apresentaram constantes para o pH final, e estão apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5.

Os valores de PCZ encontrados para os sorventes estudados, carvão ativado e carvão ativado modificado com CaCl_2 , foram, respectivamente, 7,53 e 7,16. Nestes valores, considera-se que o material atua como uma solução tampão.

Estes valores eram esperados por se tratar de carvões com diferentes superfícies, ou seja, o carvão que recebeu tratamento químico com CaCl_2 apresenta uma superfície com maior número de sítios ativos positivos, tende a sorver OH^- . Como consequência, ocorre um aumento da concentração H^+ na solução, tornando a mesma mais ácida, quando comparada a do carvão ativado sem tratamento químico.

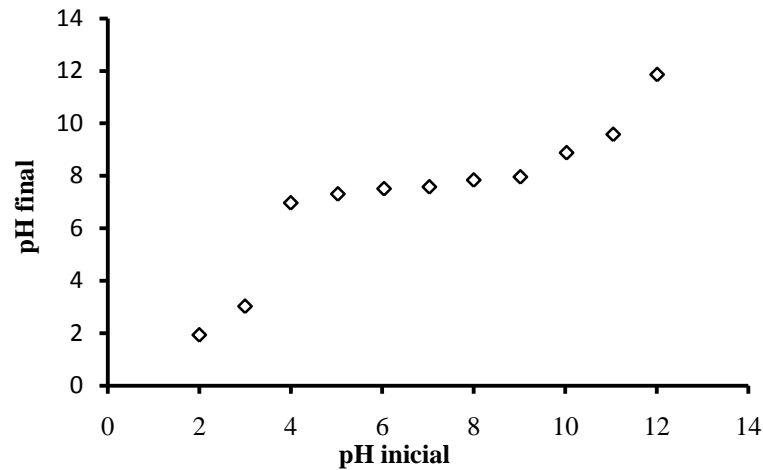


Figura 3.4. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão ativado comercial sem tratamento químico.

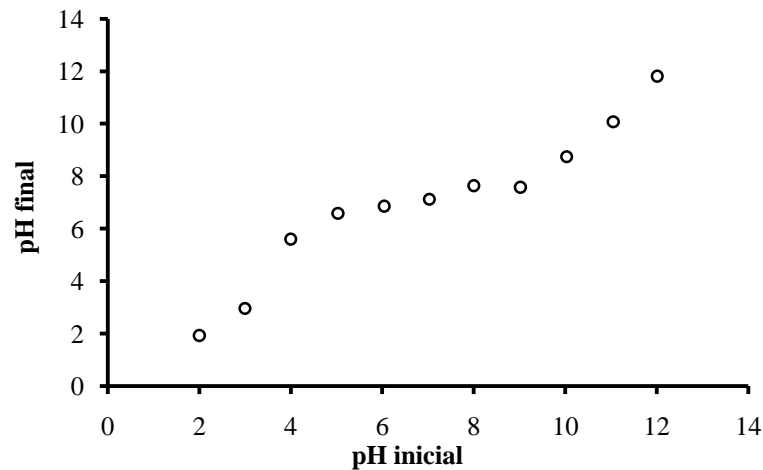


Figura 3.5. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão ativado com tratamento químico (CaCl_2).

A determinação do PCZ é importante visto que o pH do sistema afeta o processo de sorção pela dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos na superfície do sorvente. Esta mudança de pH afeta a cinética do equilíbrio característico dos processos de sorção.

A sorção de cátions é favorecida quando o pH da solução é maior que o PCZ, enquanto que a sorção de ânions é favorecida em valores de pH menores que o PCZ (SRIVASTAVA *et al.*, 2008). No entanto, a sorção específica de cátions desloca o pH_{PCZ} para valores mais baixos, assim, a sorção específica de ânions desloca o pH_{PCZ} para valores mais elevados.

3.2. Ensaio de Sorção – Parte I

Os ensaios de sorção parte I foram realizados com o objetivo de determinar os parâmetros ótimos do processo de sorção de nitrato em carvão ativado modificado quimicamente por CaCl_2 , e de escolher o reagente adequado para o processo de regeneração.

Os parâmetros pH, tempo de sorção, concentração de sólido sorvente e tempo de dessorção, além da escolha do agente de regeneração foram estudados a fim de caracterizar as melhores condições para o sistema sorção/regeneração aplicados em ensaios posteriores.

3.2.1. Determinação do pH Ótimo de Sorção

A Tabela 3.3 e a Figura 3.6 apresentam o efeito do pH na sorção dos íons nitrato pelo carvão ativado modificado com CaCl_2 , onde cada ponto representa uma triplicata de ensaios.

Tabela 3.3. Efeito do pH na remoção de nitrato via sorção com carvão ativado modificado.

pH	Concentração Final de NO_3^- (mg.L^{-1})	Remoção (%)
2	6,95	$30,52 \pm 5,94$
4	5,83	$41,73 \pm 1,15$
6	5,21	$47,95 \pm 0,36$
8	6,58	$34,21 \pm 2,94$
10	7,58	$24,23 \pm 8,69$

O experimento realizado em pH 6 apresentou maior eficiência na sorção de nitrato presente na amostra pelo sólido sorvente, com 47,9% de remoção. A concentração residual de nitrato nesta solução foi $5,21 \text{ mg.L}^{-1}$. O ajuste de pH 6 da solução inicial, associada ao tempo ótimo de sorção e a concentração do sorvente, possibilitou uma maior acumulação de íons nitrato na superfície do carvão (sorvente).

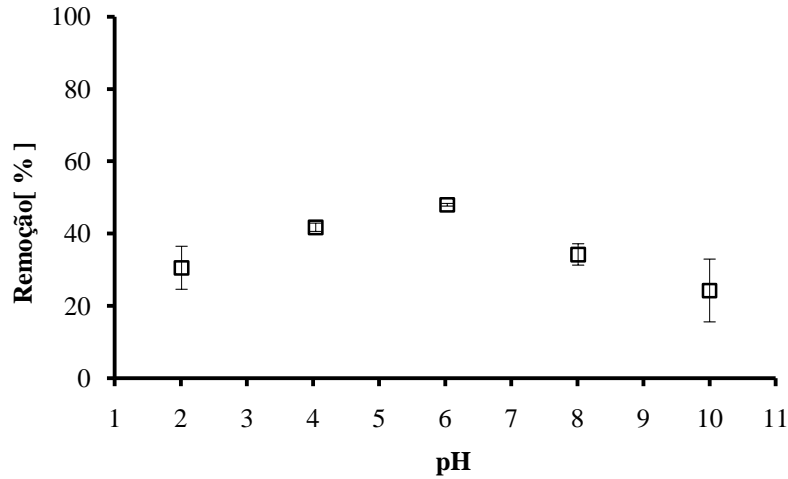


Figura 3.6. Remoção de nitrato em função do pH para o processo de sorção com carvão ativado modificado com as seguintes condições mantidas constantes: t : 20 min; C_{ss} : 5,0 g.L⁻¹; V_0 : 200 mL; C_i : 10 mg.L⁻¹ (nitrato).

CHO *et al.* (2011) realizaram ensaios com variação de pH em processo de sorção de nitrato utilizando carvão ativado modificado quimicamente por um tensoativo (cloreto de trimetilamônio) como sorvente. Foi avaliada a eficiência do sorvente com variação de pH entre 3 a 8. Os autores observaram que, com aumento do pH da solução de 3 até 6, ocorreu uma diminuição na capacidade de sorção. Entretanto, essa tendência não foi evidente em pH > 6, apresentando nesta condição maior capacidade de sorção. Conforme descrito pelos autores, as interações eletrostáticas tornaram-se menos importantes em valores de pH elevados e outras interações específicas desempenharam papel importante na remoção de nitrato, inibindo a repulsão eletrostática causada pelo aumento da carga negativa na superfície do sorvente. Uma evidência indireta para o aumento da remoção de nitrato com pH > 6, descrita pelos autores, é obtida através de troca iônica entre cloreto e nitrato.

Um estudo semelhante foi desenvolvido por BHATNAGAR *et al.* (2009), onde foi demonstrado que há pouca dependência do pH na faixa de 6 a 9 na sorção de nitrato em carvão ativado. Tal comportamento apresenta-se diferente para o caso mostrado na Figura 3.6, onde para o pH igual a 6, ou uma pequena faixa entre 5 e 7, a remoção de nitrato apresenta um pequeno aumento.

NAMASIVAYAM e SANGEETHA (2005) estudaram a variação da capacidade de sorção de nitrato em carvão ativado de casca de coco e modificado com ZnCl₂. A máxima

remoção de nitrato foi de 81% e ocorreu na faixa de pH entre 3 e 10 onde os resultados foram qualitativamente semelhantes. Ou seja, o material apresentou capacidade sortiva em toda a faixa. Em pH 2 e pH 11 a remoção foi menor (56 e 14% respectivamente). A baixa remoção em pH 2 ocorre, provavelmente, devido à concorrência do íons Cl^- (adicionados externamente para ajustar o pH) com NO_3^- em relação aos sítios ativos. Já com pH 11, a alta carga negativa da superfície do sorvente não favorece a sorção de oxianions devido à repulsão eletrostática.

OZTURK e BEKTAS (2004) avaliaram o efeito do pH em processo de sorção de nitrato em carvão ativado em pó. Os resultados mostram que a sorção somente foi eficiente em pH 2. O motivo disso, segundo os autores, é que em pH baixo a carga negativa na superfície do carvão ativado é reduzida devido ao excesso de prótons em solução. Como resultado, o baixo pH do sistema diminui o número de sítios carregados negativamente e aumenta os sítios positivos favorecendo a sorção do nitrato, principalmente devido a atração eletrostática.

Segundo CORAPCIOGLU e HUANG (1987), o pH da solução tem interferência direta na carga superficial dos sorventes, assim como na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere com os íons presentes na solução. As mudanças no pH afetam o processo de sorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do sorvente, precisamente nos sítios ativos. A sorção de várias espécies aniônicas e catiônicas nos sorventes é explicada pela sorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os sorvatos.

Com base nos resultados apresentados na Figura 3.6, o pH para os experimentos subsequentes foi fixado em 6,0.

3.2.2. Determinação do Tempo Ótimo de Sorção

Este estudo foi realizado objetivando determinar o tempo ótimo de residência para sorção com carvão ativado modificado de íons nitrato em solução aquosa, utilizando o pH igual a 6,0 conforme determinado anteriormente.

Na Figura 3.7 estão apresentados a concentração de nitrato na solução e o percentual de remoção em função do tempo de experimento. Pode ser observado na Figura 3.7 que aumentando o tempo de residência a eficiência de remoção de nitrato aumenta de forma rápida a moderada até determinado período. Quando o tempo de sorção atinge 20 min, no entanto, a eficiência de remoção cresce lentamente. Isto pode ser explicado, pela 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 sorvato sorvido no carvão.

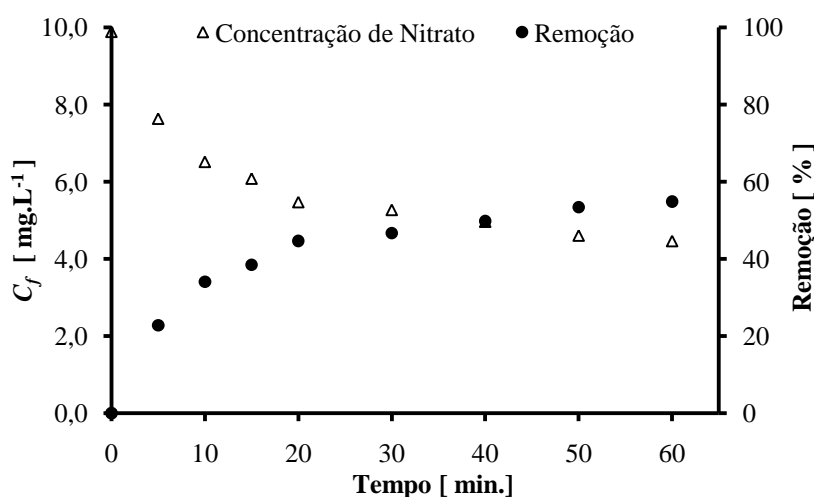


Figura 3.7. Concentração final de nitrato na solução residual e percentual de remoção em função do tempo nos experimentos com o carvão ativado modificado.

Condições experimentais: *pH*: 6,0; C_{s3} : 5,0 g.L⁻¹; V_0 : 200 mL; C_i : 10 mg.L⁻¹ (nitrato).

O equilíbrio deve ser atingido somente 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 ótimo neste caso, mesmo não atingindo o equilíbrio, pode ser considerado aproximadamente de 30 min. A partir deste valor, o aumento de eficiência na remoção foi baixo comparado ao maior tempo no processo. Desta forma, o tempo ótimo para sorção de nitrato em solução aquosa via carvão ativado e modificado, para este estudo, foi estabelecido em 30 min.

OZTURK e BEKTAS (2004) ao estudar um processo de sorção de nitrato em carvão ativado em pó observaram que o equilíbrio no processo de sorção foi atingido em 45 min.

Comparado ao presente estudo, este valor é muito coerente. Os mesmos autores avaliaram a remoção de nitrato utilizando sepiolita modificada com HCl. Os resultados mostraram que em apenas 5 min o equilíbrio de sorção foi atingido, com índices de acumulação do nitrato no sorvente próximo a 10 mg.g^{-1} , utilizando concentração inicial de nitrato na solução de 100 mg.L^{-1} e 0,5 g de sorvente para 50 mL de solução.

3.2.3. Determinação da Concentração de Sólido Sorvente

A influência da quantidade de carvão ativado modificado sobre a eficiência de remoção de nitrato em solução via sorção foi determinada em pH igual a 6 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 3.8 mostra o efeito da concentração de sorvente (C_{ss}) na concentração final de nitrato e no percentual de remoção para carvão ativado modificado. Observa-se que com o aumento da concentração de sorvente no sistema, a eficiência na remoção de nitrato aumenta gradativamente e quando a concentração de sólido sorvente atinge aproximadamente 15 g.L^{-1} , a remoção alcança um valor máximo de 78%. Passando deste ponto, verifica-se que a utilização de quantidades crescentes de carvão ativado no sistema não causa mudança aparente. No entanto, do ponto de vista econômico do processo, com concentração de sólido sorvente próxima a 10 g.L^{-1} , são alcançados 71% de remoção do nitrato. Comparando este valor com o índice máximo de remoção de 78% obtido com 15 g.L^{-1} de sólido sorvente, essa diferença na remoção não justifica (economicamente) o aumento da concentração de sorvente de 10 para 15 g.L^{-1} .

Os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação do comportamento da área total de sorção. O aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema possibilita o aumento da área de sorção, desta forma, o teor de nitrato na solução residual é reduzido. Quando o nitrato na solução atinge valores abaixo de $2,1 \text{ mg.L}^{-1}$, continuando a aumentar a quantidade de sorvente, este não exerce influência sobre a remoção. Desta forma a concentração de sólido sorvente foi determinada ótima para 10 g.L^{-1} .

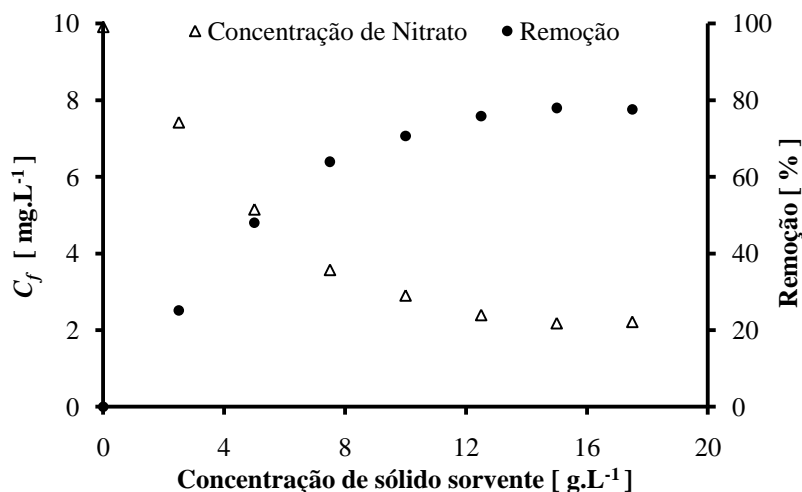


Figura 3.8. Concentração final de nitrato na solução residual e percentual de remoção em função da concentração de sorvente (C_{ss}) na remoção de nitrato para carvão ativado modificado.

Condições experimentais: pH : 6,0; t : 30 min; V_0 : 200 ml; C_i : 10 mg.L⁻¹ (nitrato).

3.2.4. Ensaio Preliminares para Determinação do Tempo de Dessorção

Os resultados do estudo relacionados aos efeitos do tempo sobre a dessorção de nitrato sorvido no carvão ativado foram realizados utilizando como agentes de dessorção HCl e H₂O (60°C). O carvão ativado carregado com nitrato foi adicionado aos diferentes agentes e, em diferentes tempos de regeneração, posteriormente o sorvente foi filtrado e submetido novamente à sorção de nitrato, e o percentual de remoção foi comparado. A Figura 3.9 representa os dados experimentais de tempo de regeneração para o HCl 10 mg.L⁻¹ e a Figura 3.10 apresenta os dados experimentais para H₂O a 60°C. É possível notar que, com o aumento do tempo de regeneração, aumentou a capacidade de remoção até determinado período para ambos solventes, ocorrendo após uma estabilização do processo. Neste caso, observa-se que o sorvato migra para a solução regenerante até determinada concentração. Quando atingido o ponto próximo ao equilíbrio, a migração de sorvato para a solução é praticamente cessada ou o processo de sorção acontece na mesma intensidade que a dessorção. Os resultados também mostraram que, quando o tempo de regeneração para o HCl 10 mg.L⁻¹ atingiu 30 minutos a capacidade de remoção foi limitada e apresentou os melhores resultados (65%). Para H₂O a 60°C, o tempo de processo de 30 minutos também se mostrou adequado, apresentando resultados satisfatórios de remoção (60%).

As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam o efeito da variação do tempo de dessorção em relação ao percentual de remoção quando são utilizados HCl e H₂O (60°C), respectivamente. Observa-se que a dessorção promove uma remoção mais acentuada até um tempo de 10 minutos. Somente quando o processo atinge 30 min, não há mais mudança aparente. Sendo assim, para o estudo dos ciclos sorção/dessorção foram adotados 30 minutos como tempo de regeneração.

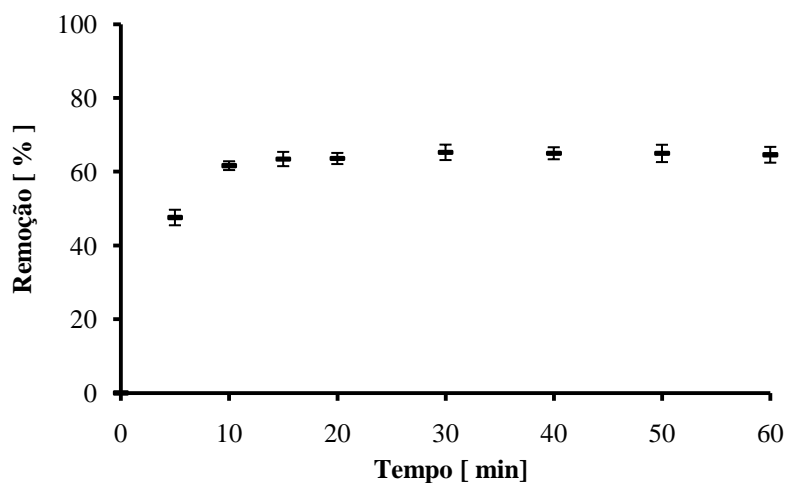


Figura 3.9. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação ao percentual de remoção.

Condição para dessorção: V_0 : 200 mL de solução de HCl 10 mg.L⁻¹; C_{SS} : 10 g.L⁻¹.

Condições para sorção: pH : 6,0; t : 30 min; C_{SS} : 10 g.L⁻¹; V_0 :200 mL; C_i : 10 mg.L⁻¹ (nitrato).

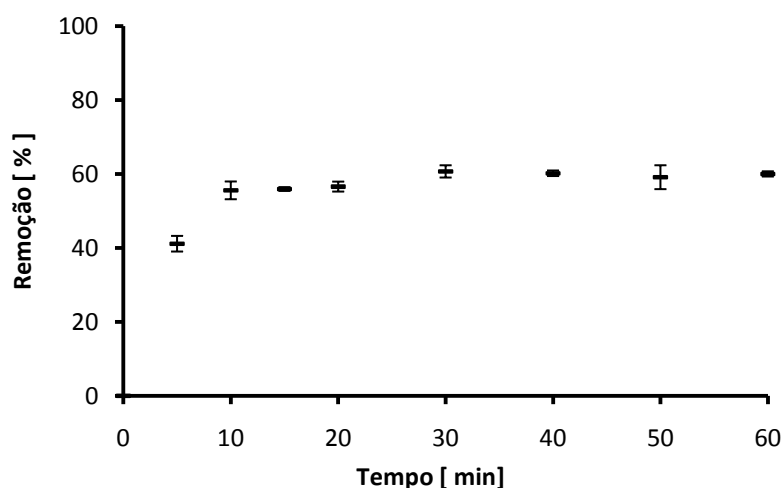


Figura 3.10. Efeito da variação do tempo de dessorção em relação ao percentual de remoção.

Condição para dessorção: V_0 : 200 mL de solução de H₂O a 60°C ; C_{SS} : 10 g.L⁻¹.

Condições para sorção: pH : 6,0; t : 30 min; C_{SS} : 10 g.L⁻¹; V_0 :200 mL; C_i : 10 mg.L⁻¹ (nitrato).

3.2.5. Ensaio de Sorção/Regeneração (S/R) – Parte I

Nos ensaios da parte I, realizados para investigar a capacidade de reutilização do carvão ativado após regeneração, consecutivos experimentos de sorção/regeneração (ciclos S/R) foram realizados utilizando carvão ativado, modificado inicialmente com CaCl_2 . Nas Figuras 3.11 a 3.18 são apresentados os resultados do estudo dos ciclos S/R em relação ao percentual de remoção e à concentração final de nitrato na solução após cada etapa de regeneração. Na Tabela 3.5 são apresentados os resultados referentes à eficiência na regeneração para cada agente regenerante utilizado nos processos. As condições para sorção em todos os casos foram: pH 6,0, tempo de sorção 30 min., concentração de sólido sorvente (C_{ss}) 10 g.L^{-1} e 200 mL de solução com concentração inicial (C_i) de 10 mg.L^{-1} de nitrato. Condições para dessorção: tempo 30 min e 200 mL de solução regenerante.

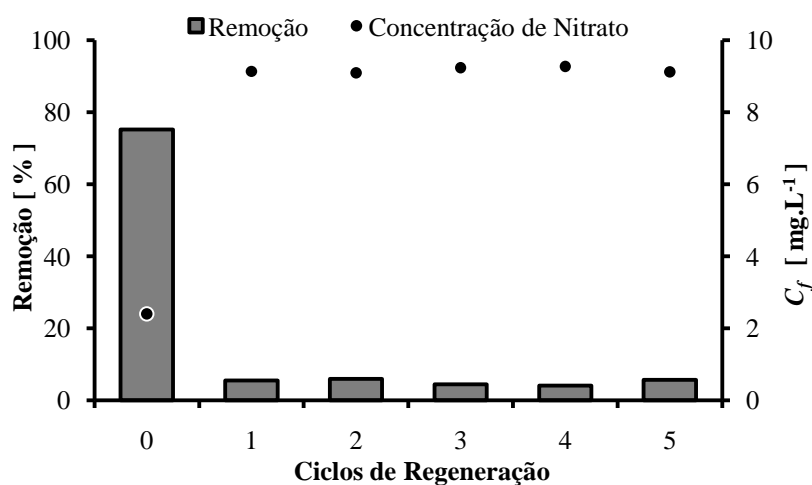


Figura 3.11. Remoção percentual de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado modificado saturado. Dessorção com solução de **NaOH 100 mg.L^{-1}** .

A Figura 3.11 apresenta os resultados dos ciclos regenerativos nos quais o processo de dessorção foi realizado com solução de $\text{NaOH } 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (foram completados apenas cinco ciclos S/R). Observa-se que, após o primeiro processo de dessorção, a capacidade de remoção de nitrato pelo sólido sorvente (carvão ativado modificado) não foi satisfatória, provavelmente devido à desprotonação de grupos

funcionais da superfície que são importantes para o processo de sorção, conferindo uma carga negativa ao carvão. Assim, o NaOH não apresentou características satisfatórias para regeneração de carvão ativado saturado com nitrato para a utilização em ciclos S/R em que não se faz tratamento químico (com CaCl_2) do sorvente após dessorção.

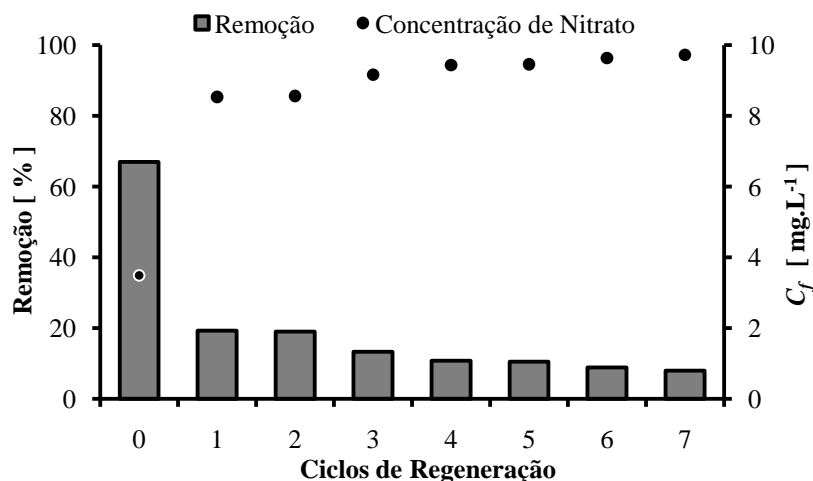


Figura 3.12. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 100 mg.L^{-1} .

A Figura 3.12 apresenta os resultados para o processo de dessorção utilizando ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). O comportamento mostra-se semelhante ao processo de dessorção em que foi utilizado NaOH como agente de regeneração. Já no primeiro ciclo S/R para $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ou seja, depois que o sorvente foi submetido ao primeiro processo de dessorção, e, posteriormente ao processo de sorção, os resultados encontrados mostram que a capacidade de remoção atingiu aproximadamente 20%, o que torna o processo inviável quanto à capacidade de utilização em ciclos sucessivos.

A Figura 3.13 apresenta os resultados para o processo de dessorção utilizando H_2O a 60°C . Neste processo, foi possível realizar sete ciclos S/R com remoção ao final de 24%.

Nesta figura, observa-se que no primeiro ciclo a remoção foi maior que 50%, depois disso o processo reduz a eficiência atingindo aproximadamente 40% de remoção. Este valor se mantém com variações muito pequenas até o sexto ciclo. Deste modo, a utilização de água aquecida como agente de regeneração não apresenta eficiência regenerativa considerável após o primeiro ciclo S/R.

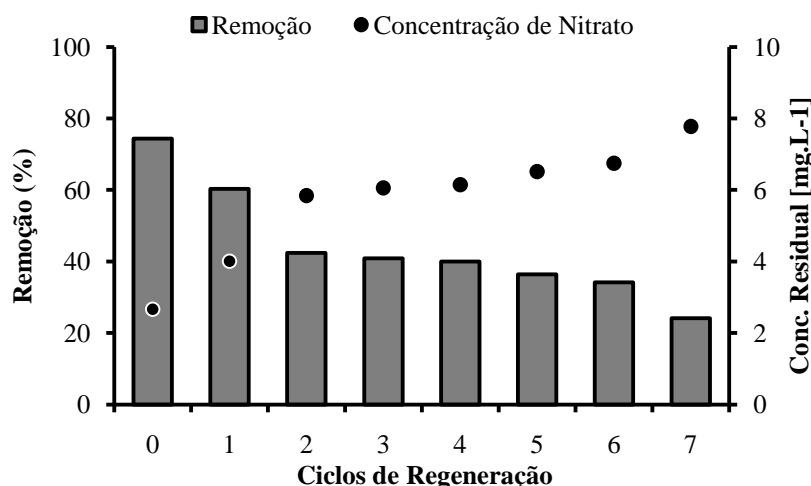


Figura 3.13. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com H_2O a 60°C .

A Figura 3.14 mostra os resultados para os ciclos S/R onde foi utilizado como agente de dessorção HCl 10 mg.L^{-1} e a Figura 3.15, HCl 20 mg.L^{-1} . A capacidade de remoção do sorvente diminui gradualmente a cada ciclo regenerativo em ambos os experimentos, e pode ser determinada quantitativamente analisando a concentração de nitrato na fase aquosa, que aumenta gradualmente. Quando utilizado HCl 10 mg.L^{-1} o processo apresenta resultados atraentes nos dois primeiros ciclos, depois disso, a remoção decresce gradativamente a cada ciclo e a concentração de nitrato na solução é maior que o percentual de remoção tornando irrelevante o processo. Para concentração de HCl 20 mg.L^{-1} (Figura 3.15) o processo apresenta remoção acima de 50% até o quarto ciclo, apresentando ao final do sétimo ciclo remoção de 40%.

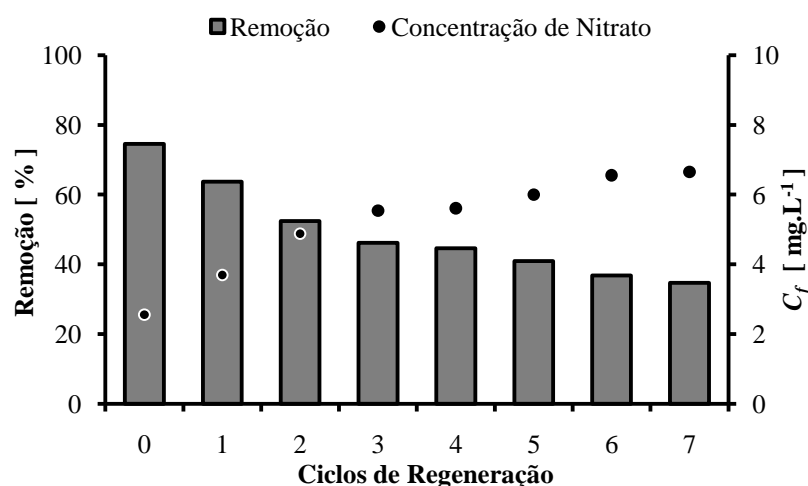


Figura 3.14. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de HCl 10 mg.L^{-1} .

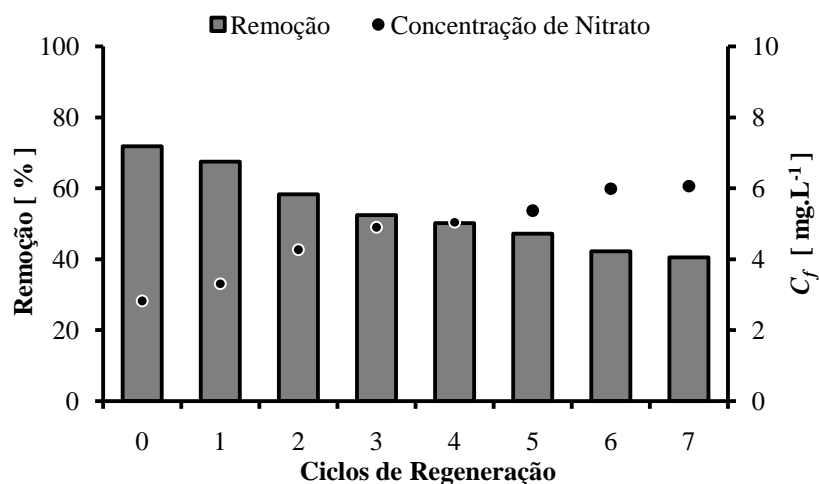


Figura 3.15. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de **HCl 20 mg.L⁻¹**.

Essa diminuição no percentual de remoção para sorventes regenerados com H₂O e HCl, pode ser explicada pelas seguintes razões: (1) dessorção incompleta do nitrato na fase sólida; (2) redução do cálcio na superfície, utilizado na modificação inicial do carvão; (3) tempo de dessorção insuficiente para o processo; (4) dessorção de substâncias da natureza ou estrutura do carvão.

Na Tabela 3.4 é apresentado o balanço de massa para o cálcio envolvido no processo de sorção. Este advém do tratamento químico da superfície do carvão ativado realizado com CaCl₂, tendo em vista que, quando da presença de Ca⁺² na superfície do sorvente, o processo de sorção apresenta resultados satisfatórios de remoção de ânions nitrato. Esta hipótese foi confirmada por FÉRIS *et al.* (2005).

Tabela 3.4. Balanço de massa para o cálcio envolvido nos processos.

Solvente	Massa de Ca ⁺² sorvida no carvão [mg]	Massa de Ca ⁺² na solução de dessorção [mg]	Massa de Ca ⁺² que se mantém no carvão [mg]
NaOH	2,818	1,818	1,000
C ₆ H ₈ O ₇	2,715	1,653	1,062
H ₂ O	2,820	1,488	1,332
HCl 10	2,727	0,826	1,901
HCl 20	2,822	0,661	2,161

Comparando-se os resultados apresentados Figuras 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 com a massa de Ca⁺² que se mantém na superfície do carvão ativado após a regeneração

(Tabela 3.4), percebe-se a coerência em relação à massa de Ca^{+2} na fase sólida com a remoção do nitrato. Para o processo de dessorção utilizando NaOH, obteve-se 1 mg de Ca^{+2} na superfície do sorvente após a dessorção. A remoção na próxima etapa de sorção foi de 5,5%. No entanto, para o HCl 20 mg.L^{-1} , tem-se 2,161 mg de Ca^{+2} que permaneceu na superfície do sorvente após a dessorção e 67,6% do nitrato foi removido ao final do primeiro ciclo.

Estes resultados demonstram que, quando os íons cálcio são mantidos na superfície do sorvente, a eficiência no processo pode ser sustentada e a utilização do carvão ativado em sucessivos ciclos pode apresentar-se como alternativa econômica em processos de remoção de nitrato em soluções aquosas.

Com base no balanço de massa do Ca^{+2} , foi realizado um estudo de dessorção utilizando CaCl_2 , ou seja, o mesmo agente químico utilizado na modificação da superfície do carvão ativo. Os resultados apresentados nas Figuras 3.16, 3.17 e 3.18 a seguir, mostram o desempenho do uso deste agente de regeneração.

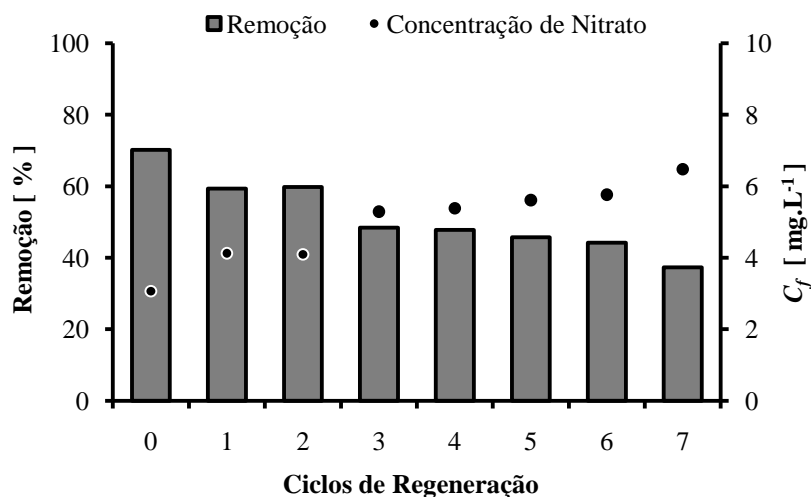


Figura 3.16. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 20 mg.L^{-1} .

Na Figura 3.16 pode ser observado que, mesmo em concentrações baixas (20 mg.L^{-1}) de CaCl_2 , o processo apresenta resultados equivalentes aos melhores resultados apresentados anteriormente, que foram obtidos quando da utilização de HCl como agente de regeneração. Utilizando 20 mg.L^{-1} de CaCl_2 e, após sete ciclos S/R, a remoção

percentual foi de aproximadamente 40%. Baseado neste resultado, optou-se por aumentar a concentração da solução de regeneração para 2000 mg.L^{-1} de CaCl_2 , mesma concentração da solução utilizada na modificação superficial do carvão ativado. Porém, neste caso, foi utilizada a mesma solução de regeneração em todos os ciclos (S/R), ou seja, com apenas 200 mL de solução de CaCl_2 com concentração 2000 mg.L^{-1} foi regenerado o sorvente em todos os ciclos. Ao final deste ensaio, o volume total de solução regenerativa foi de 183 mL, sendo que, os 17 mL perdidos no ensaio ficaram retidos nos papéis-filtro utilizados para separar a fase sólida da líquida. Os resultados são mostrados na Figura 3.17.

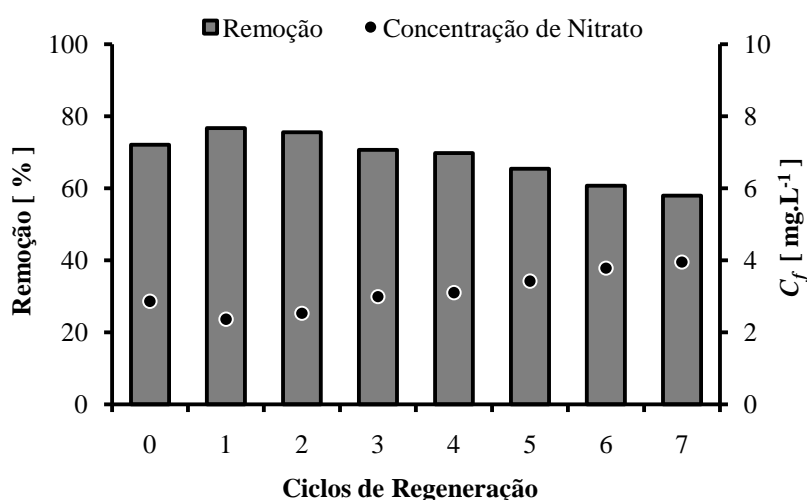


Figura 3.17. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 2000 mg.L^{-1} utilizando sempre a mesma solução de dessorção (MS).

Com concentração de 2000 mg.L^{-1} de CaCl_2 , o processo tornou-se mais eficaz. Pode ser visto na Figura 3.17 que no primeiro e no segundo ciclo a remoção percentual de nitrato foi mais efetiva comparada à sorção feita com carvão não regenerado. Vale ressaltar que em todos os ciclos S/R a remoção foi maior que 50%. No sétimo ciclo, por exemplo, ainda é possível remover aproximadamente 60% do nitrato presente na solução.

Devido aos bons resultados obtidos utilizando como agente regenerativo CaCl_2 com concentração 2000 mg.L^{-1} e utilizando sempre a mesma solução nos ensaios, realizou-se experimentos em que a cada ciclo foi utilizada uma nova solução de CaCl_2 com concentração 2000 mg.L^{-1} , os resultados destes testes estão apresentados na Figura 3.18.

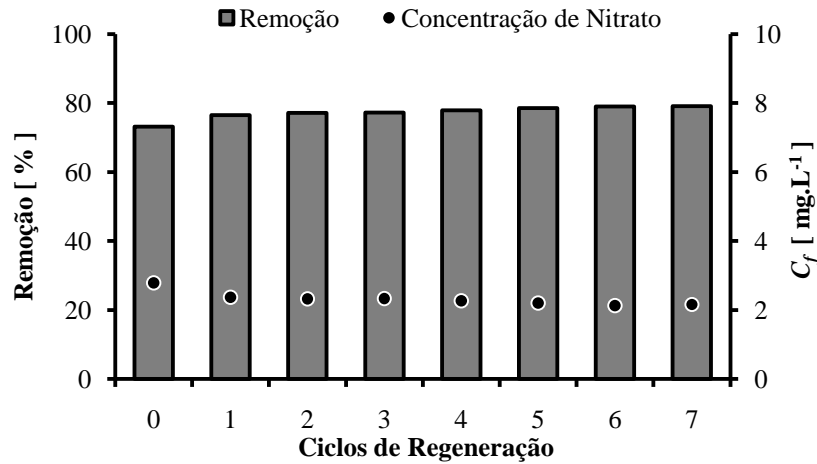


Figura 3.18. Remoção de nitrato em fase aquosa via sorção e concentração residual de nitrato na solução após 7 ciclos regenerativos para carvão ativado saturado. Dessorção com solução de CaCl_2 2000 mg.L^{-1} .

A eficiência na remoção para este caso, diferentemente dos demais, cresceu a cada ciclo, chegando ao final do sétimo ciclo S/R com remoção efetiva de aproximadamente 80%. Desta forma é possível perceber que a capacidade de sorção do carvão ativado foi melhorada a cada regeneração. Este resultado é comprovado ao analisar a acumulação de nitrato na superfície do sorvente que inicialmente foi de $0,7215 \text{ mg.g}^{-1}$. Neste caso, com a mesma concentração inicial de nitrato no sétimo ciclo o acúmulo foi de $0,800 \text{ mg.g}^{-1}$. Esse resultado mostra que o carvão ativado tratado e regenerado com CaCl_2 2000 mg.L^{-1} exibe um aumento na capacidade de sorção, o que torna o processo muito eficiente e atraente economicamente do ponto de vista de aplicações industriais, ou mesmo em tratamento de águas para consumo humano em que se tem problemas com íons nitrato.

A Tabela 3.5 mostra um comparativo entre os resultados em termos de eficiência regenerativa percentual. Considerou-se 100% de eficiência regenerativa a capacidade de sorção antes do primeiro ciclo para o carvão ativado modificado, assim, os demais valores foram calculados com base na capacidade de sorção inicial.

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 3.5, observa-se claramente que os processos de sorção/regeneração, quando realizados utilizando como agente de regeneração CaCl_2 2000 mg.L^{-1} , apresentam os melhores resultados e há um aumento na eficiência regenerativa a cada ciclo. Os ensaios posteriores foram realizados com base nestes resultados.

Tabela 3.5. Percentual de eficiência na regeneração de carvão ativado modificado com CaCl_2 , saturado com nitrato e dessorvido por diferentes agentes regenerativos.

		Eficiência na Regeneração [%]							
Ciclos Regenerativos		0	1	2	3	4	5	6	7
Agentes Regenerativos	HCl 20 mg.L ⁻¹	100,00	93,99	81,16	72,89	69,86	65,60	58,80	56,32
	HCl 10 mg.L ⁻¹	100,00	85,48	70,30	61,94	59,82	54,93	49,34	46,46
	H ₂ O 60°C	100,00	81,11	57,03	55,03	53,80	48,99	45,96	32,42
	NaOH 100 mg.L ⁻¹	100,00	7,30	7,84	5,88	5,43	7,49	*	*
	C ₆ H ₈ O ₇ 100 mg.L ⁻¹	100,00	25,33	24,97	17,50	14,12	13,84	11,65	10,52
	CaCl ₂ 2000 mg.L ⁻¹	100,00	104,59	105,43	105,56	106,47	107,34	108,02	108,09
	CaCl ₂ 2000 mg.L ⁻¹ MS	100,00	106,37	104,73	97,95	96,72	90,71	84,19	80,31
	CaCl ₂ 20 mg.L ⁻¹	100,00	84,59	85,25	69,01	68,14	65,16	63,03	53,19

* não foram realizados ensaios.

3.2.6. Estudo de Minimização de HCl Utilizado na Regeneração

Este estudo foi realizado com objetivo de reduzir o volume de solução de dessorção para o HCl 20 mg.L⁻¹, que nos ensaios preliminares foi de 200 mL com concentração de 20 mg.L⁻¹, onde apresentou os melhores resultados. A concentração de HCl neste ensaio foi 100 mg.L⁻¹ e o volume no qual as características dessortivas apresentaram os melhores resultados foi 50 mL. Na Figura 3.19 estão apresentados os resultados para a remoção de NO_3^- em função do volume de HCl. Estes podem ser comparados aos resultados obtidos no estudo realizado com concentrações de 20 mg.L⁻¹ e volume de 200 mL (Figura 3.15) onde se obteve uma remoção de aproximadamente 70% após o primeiro ciclo. Para o caso apresentado na Figura 3.19 obteve-se remoção de aproximadamente 73%. Com base nestes resultados, considerou-se que 50 mL de HCl 100 mg.L⁻¹ o volume e a concentração ideais para utilização nos ensaios subsequentes.

Outra justificativa para o aumento da concentração de HCl de dessorção para 100 mg.L⁻¹ é a relação do pH com a sorção. Nos próximos ensaios será visto que a sorção de nitrato nas condições determinadas para os ciclos sorção/regeneração sofre pouca

influência com a variação do pH. Porém, em $\text{pH} < 3$, a capacidade sorviva começa a sofrer alterações e a eficiência é reduzida. Com base neste fato, constatou-se que quanto mais próximo de 1 o pH da solução de dessorção melhores serão os resultados.

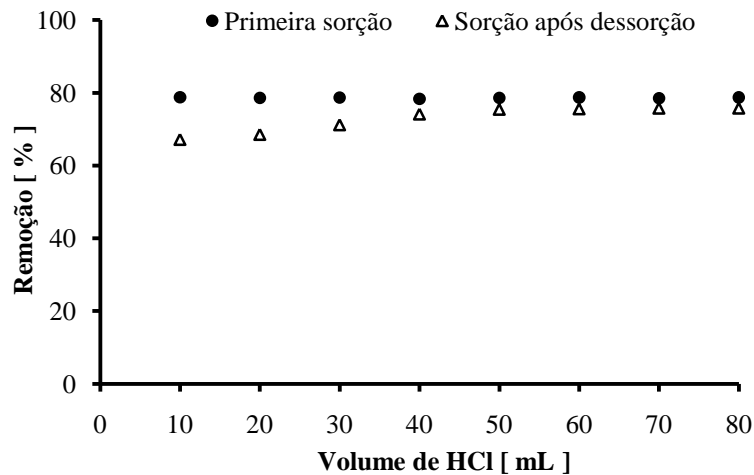


Figura 3.19. Remoção de nitrato em função do volume de dessorção para carvão ativado modificado. Condições para sorção: pH : 6,0; t : 30 min; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato). Condição para dessorção: solução de HCl 100 mg.L^{-1} e 20 g.L^{-1} de sorvente saturado.

3.3. Ensaio de Sorção – Parte II

Para os ensaios de sorção e regeneração parte II foi definida uma concentração inicial de nitrato de 20 mg.L^{-1} . Este valor de concentração foi estabelecido ao realizar uma revisão bibliográfica em relação à concentração de nitrato em águas subterrâneas no Brasil e no mundo.

LIMA (2008) avaliou a concentração de nitrato em águas subterrâneas no estado de Alagoas – Brasil, os valores encontrados variavam de 2,5 a 6,0 mg.L^{-1} ; NOBREGA *et al.* (2008) avaliaram a concentração de nitrato em água mineral proveniente de poços profundos na cidade de Natal –RN, e encontraram valores de concentração acima de 10 mg.L^{-1} ; KAISER (2006) realizou estudos de monitoramento em poços de água para abastecimento humano na região central do Estado do Rio Grande do Sul avaliando a concentração de nitrato. Os valores encontrados neste estudo foram acima de 10 mg.L^{-1} ,

para determinados períodos do ano; MITCHELL *et al.* (2003) avaliaram uma área de 10 km² que compreende parte do aquífero *Abbotsford-Sumas* localizado no noroeste do estado de Washington (EUA). Os resultados indicam que as maiores concentrações de nitrato encontradas foram aproximadamente 20 mg.L⁻¹, nas partes mais rasas do aquífero; Du *et al.* (2011) realizaram um estudo com objetivo de determinar o status de poluição por nitrato no solo, águas subterrâneas e vegetais. O estudo foi realizado na região de Beijing (China). Os resultados mostraram que a concentração de nitrato em águas subterrâneas varia de 9,3 até 13,8 mg.L⁻¹.

3.3.1. Determinação do pH Ótimo de Sorção

Para os ensaios de sorção e regeneração parte II, assim como realizado nos ensaios da parte I, o pH ótimo de sorção foi determinado. Porém, para concentrações maiores de nitrato em solução, o pH não apresentou influências aparentes na capacidade de sorção.

Os resultados de remoção de nitrato em função do pH apresentados na Figura 3.20 mostram que o pH não apresenta influências significativas qualitativamente na capacidade de sorção utilizando como sorvente carvão ativado tratado com CaCl₂.

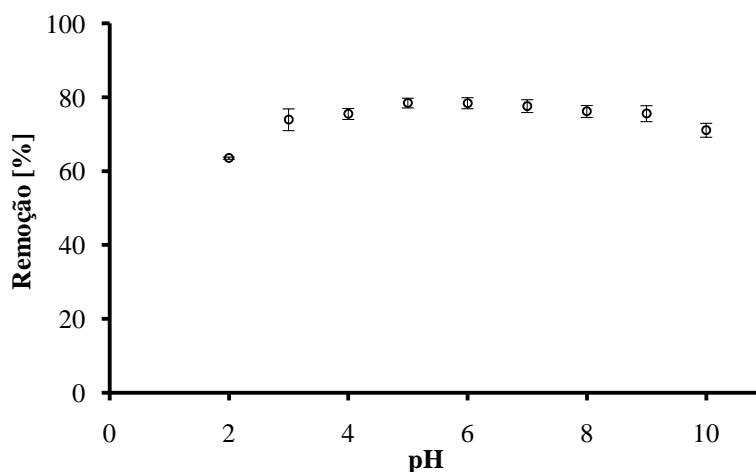


Figura 3.20. Efeito do pH na remoção de nitrato em solução aquosa via sorção, utilizando carvão ativado modificado. Condições: t : 30 min; C_{ss} : 20 g.L⁻¹; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L⁻¹ (nitrato).

A remoção de nitrato fica acima de 75% para valores de pH na faixa de 3 a 9. Em pH 2 e pH 10 a remoção foi menor (63 e 70%). A baixa remoção em pH 2 é provavelmente devido à concorrência nos sítios ativos entre o NO_3^- e íons Cl^- provenientes do HCl adicionado externamente para ajustar o pH. Já no pH 10, a superfície do carvão encontra-se com os sítios carregados negativamente, não favorecendo a sorção de ânions devido à repulsão eletrostática.

Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (7,16), os grupos funcionais na superfície do carvão ativado estabelecem caráter positivo à mesma e, como resultado, a sorção de ânions, que neste caso é NO_3^- , ocorre principalmente por atração eletrostática. A Equação 3.1 representa a sorção por atração eletrostática.



Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (7,16), conforme NAMASIVAYAM e SANGEETHA (2005), o grau de protonação na superfície do carvão ativo não cai imediatamente para zero. Todavia, a sorção de ânions ainda é possível. Por outro lado, o que pode explicar a sorção de ânions mesmo em soluções com pH próximos de 10, ou ainda, em soluções com pH igual ao pH_{PCZ} com superfície do sorvente neutra, são os mecanismos de troca iônica. A Equação 3.2 representa a sorção por troca iônica.



Quando o pH da solução apresenta valores abaixo de 2 ou acima de 10, ânions podem ser sorvidos das maneiras descritas anteriormente, porém, isto não é comum. Quando a superfície do sorvente é altamente negativa, a sorção não é favorável devido à repulsão eletrostática entre as cargas de superfície e os ânions. Os mecanismos de troca iônica também não são favorecidos pela repulsão eletrostática, no entanto, o que pode

explicar este fenômeno são os mecanismos de quimissorção complexos formados entre o sorvato e a superfície do sorvente.

Para os próximos experimentos apresentados neste estudo, foi utilizado pH 6. Mesmo que a faixa de pH para sorção de nitrato seja ampla, como mostrado anteriormente, foi visto nos ensaios preliminares que, para concentrações de nitrato próximas de 10 mg.L^{-1} e concentrações de sólido sorvente ao redor de 10 g.L^{-1} , a remoção apresenta pequena dependência para o pH igual a 6.

3.3.2. Determinação do Tempo Ótimo de Sorção

O estudo do tempo ótimo de sorção para a remoção de NO_3^- a partir de soluções aquosas com 20 g.L^{-1} de sólido sorvente (C_{ss}) foi realizado variando-se o tempo de sorção entre 5 e 120 minutos, com concentração fixa de NO_3^- em 20 mg.L^{-1} e pH 6, conforme apresentado na Figura 3.21.

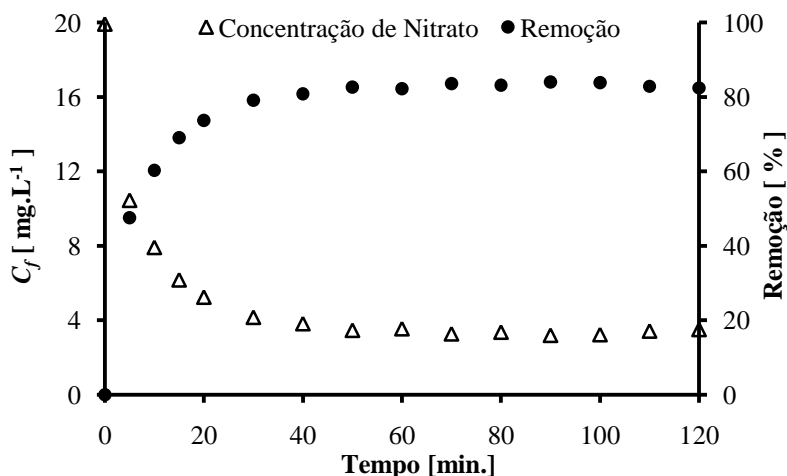


Figura 3.21. Efeito do tempo de sorção na remoção de nitrato em solução aquosa.

Condições: pH : 6,0; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato).

Observa-se que a sorção é dependente do tempo, porém, o tempo não é limitante para o processo de sorção. O que limita o processo de sorção é a capacidade do sólido sorvente em sorver o soluto. Ainda, com o aumento do tempo no processo de sorção, a

remoção aumenta de 42% em 5 min. para 82% em 120 min. Quando o processo atinge 30 min. a remoção apresenta um valor próximo a 80%, após este tempo o aumento do percentual de remoção é pequeno (82% em 120 min). Este resultado justifica a escolha do tempo de 30 min para o processo de sorção nas condições especificadas, uma vez que o pequeno aumento na remoção não compensa o maior tempo de processo.

Quando o equilíbrio entre sorção e dessorção do NO_3^- no sorvente foi atingido aos 90 min., o sorvente apresentou capacidade de sorção de 1 mg.g^{-1} .

3.3.3. Determinação da Concentração de Sólidos Sorventes (C_{ss})

O estudo da influência da dosagem de carvão ativado modificado (com CaCl_2) sobre a eficiência de remoção de nitrato em solução aquosa via sorção foi realizado utilizando-se massa de sorvente variando entre 0,5 a 14 g, ou seja, concentração de sólido sorvente (C_{ss}) variando de 2,5 a 70 g.L^{-1} , fixando a concentração de NO_3^- em 20 mg.L^{-1} , pH 6 e tempo de sorção 30 min. A Figura 3.22 mostra a variação na remoção e na concentração final de nitrato na solução residual em função da concentração de sólido sorvente.

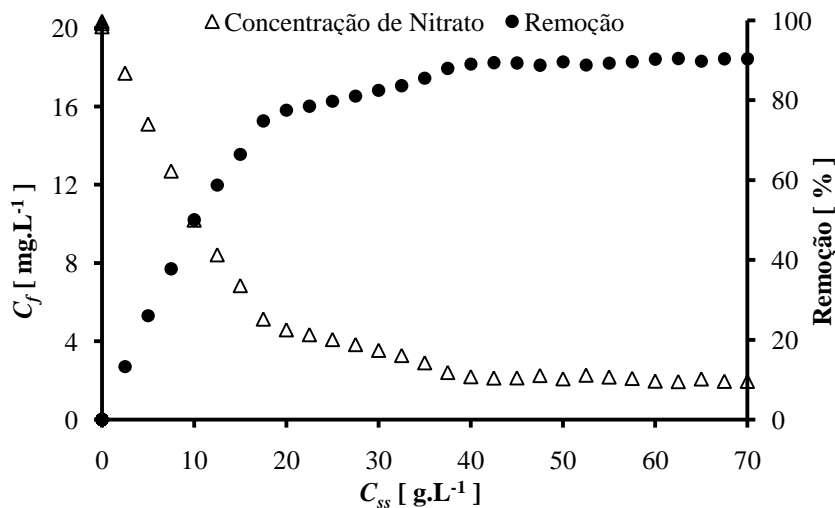


Figura 3.22. Efeito da variação da concentração de sólido sorvente (C_{ss}) na remoção de nitrato e na concentração final da solução residual.

Condições: pH : 6,0; t : 30 min; V_0 : 200 ml; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato).

Foi observado que, com uma concentração de sólidos sorventes próxima a 20 g.L^{-1} , a remoção de 78% praticamente atinge o equilíbrio. As variações que ocorrem após esta concentração de sólido sorvente podem ser desconsideradas, levando em conta os custos com o aumento na dosagem de sorventes e os erros envolvidos no processo. Ainda, observando que para 40 g.L^{-1} de sólido sorvente a remoção atingiu 88%, ou seja, dobrando a quantidade de carvão a remoção aumentou aproximadamente 10%, deve-se considerar a relação entre os custos e o limite de concentração residual permitido pela legislação.

Os resultados obtidos podem ser explicados por avaliação da área total de sorção e dos sítios ativos da superfície do sorvente. Conforme PAVAN *et al.* (2008) e VAGHETTI *et al.* (2008), o aumento da quantidade de sólido sorvente no sistema causa o aumento da área de sorção e, assim, mais sítios ativos estão disponíveis. Com base nisto, o teor de nitrato na solução é reduzido.

Pela lógica deste raciocínio, o aumento na dosagem de sorvente de forma contínua chegar-se-ia à situação em que todo o soluto seria sorvido (removido) da solução. Essa situação não acontece em sistemas de batelada devido ao estabelecimento do equilíbrio entre o sorvato retido no sorvente e o soluto em solução (OZER *et al.*, 2004).

Quando o soluto na solução ficou com concentração abaixo de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$, mesmo continuando a aumentar a dosagem de sorvente, este não exerceu influência significativa sobre a remoção. Desta forma, para a continuação deste trabalho, a concentração ideal de sólido sorvente foi determinada em 20 g.L^{-1} .

3.4. Isoterma de Sorção

A isoterma de sorção representa a relação de equilíbrio existente entre o soluto na solução e o sorvato retido no sorvente, a uma determinada temperatura (Langmuir, 1918). Para um melhor entendimento e visualização do comportamento de tal processo, plota-se um gráfico traçando-se a curva Q_e versus C_e com os dados experimentais. A Figura 3.23

mostra essa curva para a sorção de nitrato em solução aquosa por meio de carvão ativado modificado quimicamente com CaCl_2 , utilizado no processo como sorvente.

A isoterma apresenta forma côncava em relação ao eixo C_e , ou seja, favorável, já que nessa geometria segundo GILES *et al.* (1960), a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do sorvente. Neste caso, geralmente as moléculas (ou íons) são sorvidas na superfície, às vezes os íons sorvidos apresentam atração intermolecular particularmente forte.

O comportamento de Q_e experimental apresenta um patamar quando a concentração de equilíbrio de soluto na solução atinge 40 mg.L^{-1} , em outras palavras, ocorre a saturação do sorvente. Esse valor foi determinado como a capacidade máxima de sorção experimental ($1,60 \text{ mg.g}^{-1}$).

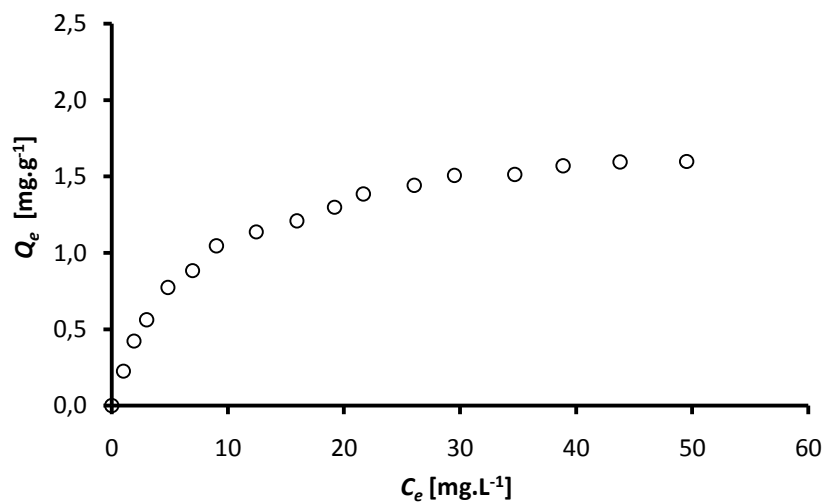


Figura 3.23. Isoterma de sorção de NO_3^- em carvão ativado modificado com CaCl_2 .

Condições: pH : 6,0; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato); t : 30 min; T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Através das isotermas de sorção, é possível, de maneira qualitativa, dizer se a interação dos íons em solução com o sorvente é forte ou fraca, sendo possível pela análise do formato da curva. Para uma análise quantitativa do processo de sorção, há necessidade da linearização desta curva através de modelos matemáticos. Assim, com valores dos parâmetros fornecidos por esses modelos, pode-se concluir quantitativamente a respeito dos dados do processo. Para este estudo, foram utilizados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

As Figuras 3.24 e 3.25 apresentam, respectivamente, as isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich à temperatura de 25°C, para a sorção de íons NO_3^- em carvão ativado modificado quimicamente com CaCl_2 . Os parâmetros para cada modelo, obtidos por regressão linear dos dados experimentais, são mostrados na Tabela 3.6 junto com os coeficientes de determinação R^2 .

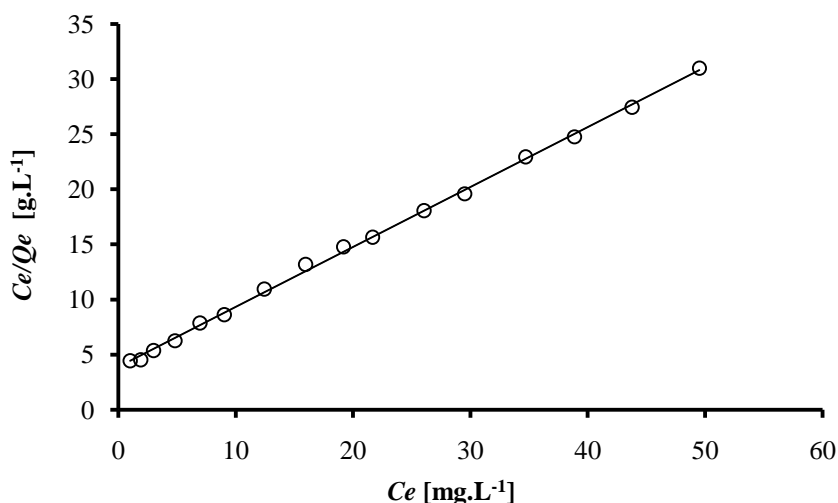


Figura 3.24. Isoterma linearizada de Langmuir para sorção de NO_3^- em carvão ativado/ CaCl_2 .

Condições: pH : 6,0; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} ; t : 30 min; T : 25 \pm 1°C.

Equação da reta: $y = 0,5441x + 3,8826$ e $R^2 = 0,9988$.

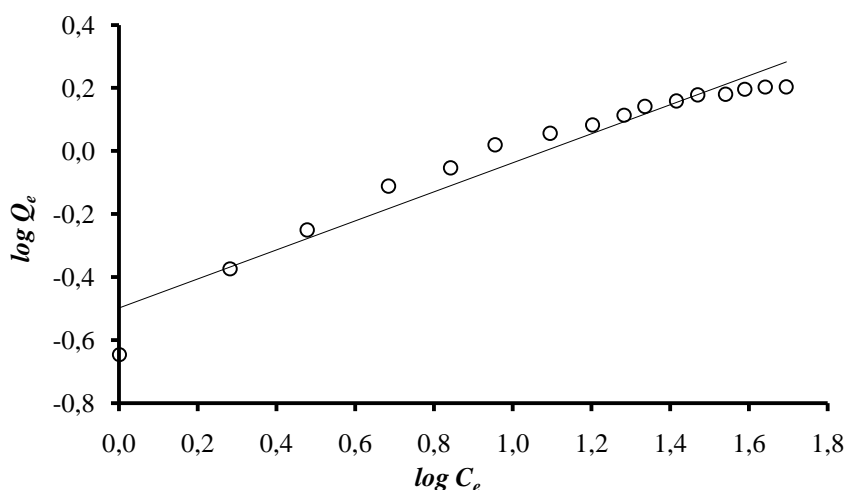


Figura 3.25. Isoterma linearizada de Freundlich para sorção de NO_3^- em carvão ativado/ CaCl_2 .

Condições: pH : 6,0; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} ; t : 30 min; T : 25 \pm 1°C.

Equação da reta: $y = 0,4606x - 0,4981$ e $R^2 = 0,9402$.

A Figura 3.26 mostra a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich 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 3.6.

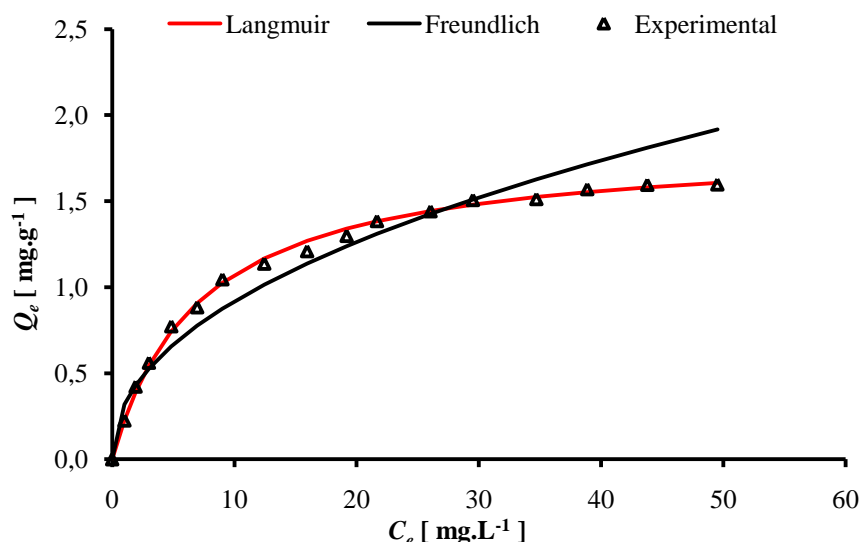


Figura 3.26. Previsões teóricas pelos modelos de Langmuir e Freundlich e correspondentes dados experimentais de sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl_2 .

Condições: pH : 6,0; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} ; t : 30 min; T : $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Tabela 3.6. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e análise estatística para a sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl_2 .

Langmuir		Freundlich	
$q_{\text{máx}}$ [mg.g^{-1}]	1,8379	K_f [$(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$]	0,3176
K_L [L.mg^{-1}]	0,1401	n	2,1711
R^2	0,9988	R^2	0,9402
$D. \text{padrão}$ (s)	0,0003	$D. \text{padrão}$ (s)	0,0086
% Erro	1,4097	% Erro	1,4184

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.

Na Tabela 3.6 pode ser visto que, para o modelo de Freundlich, o valor do

coeficiente de determinação (R^2) foi 0,94, desvio padrão de 0,0086 e um erro médio percentual absoluto de 1,4184%. Pela Figura 3.26 pode ser visto que o modelo de Freundlich se aplica melhor às concentrações do soluto na solução menores que 30 mg.L^{-1} . No entanto, o valor baixo de R^2 obtido com este modelo, sugerem que o intervalo de concentração inicial (C_i), usado neste estudo já é considerado alto. Valores maiores que 30 mg.L^{-1} na concentração final (C_e) de NO_3^- levam a valores menores de R^2 e consequentemente a desvios maiores do modelo com relação aos dados experimentais. Neste contexto, o modelo de Freundlich, analisado graficamente pela Figura 3.26 mostrou-se inicialmente favorável à descrição processo, gerando erros crescentes para concentrações finais de NO_3^- maiores que 30 mg.L^{-1} . Este resultado, no qual o modelo de Freundlich se aplica melhor a baixas concentrações, foi mostrado por LEIPZIG apud LANGMUIR (1918) ao aplicar o modelo para sorção de gases em sólidos.

Sendo Freundlich um modelo baseado em equações empíricas, onde não há limite para a capacidade de sorção com o aumento da concentração de soluto na solução, a saturação nunca será atingida. De acordo com GILES *et al.* (1960), a análise do termo $1/n$ da equação de Freundlich indica que: quando $n > 1$, a curva Q_e versus C_e apresentará forma côncava em relação ao eixo das abscissas, sendo assim, a isoterma é favorável à sorção; quando $n = 1$, Q_e apresentará forma linear com a variação de C_e , este caso não foi observado experimentalmente nas condições aplicadas neste estudo; quando $n < 1$ a isoterma apresentará forma convexa em relação ao eixo das abscissas e é caracterizada como desfavorável.

TREYBAL (1981) também demonstrou através de cálculos matemáticos que n (constante empírica de Freundlich), estando entre 1 e 10, representa sorção favorável. Portanto, o parâmetro n de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do sorvato com o sorvente, e o valor encontrado neste trabalho (Tabela 3.6) igual a 2,17, indica que o processo é favorável.

OZTURK e BEKTAS (2004) utilizaram a isoterma de Freundlich para avaliar o processo de sorção de nitrato em solução aquosa, empregando como sorvente carvão ativado. Eles encontraram o valor de 0,359 para a constante empírica n , sendo assim o processo não foi considerado favorável. O resultado de n encontrado no estudo de OZTURK e BEKTAS (2004) era esperado, pois carvão ativado sem tratamento de superfície não apresenta características sortivas para o NO_3^- , devido aos sítios ativos terem caráter

negativo, gerando assim repulsão eletrostática entre o soluto e o sorvente.

O parâmetro K_f da equação de Freundlich descrito por CENGELOGLU *et al.* (2006) como a capacidade de saturação do sorvente, é determinado para $\log C_e = 0$, isto quer dizer que para $C_e = 1$, a equação de Freundlich torna-se $Q_e = K_f$. Segundo FEBRIANTO *et al.* (2009), neste caso K_f é a capacidade de sorção de um sorvato em um determinado sorvente quando a concentração de equilíbrio na solução (C_e) for igual a 1, por este motivo os autores relatam que é possível assumir a unidade de $mg.g^{-1}$ para a constante K_f . A constante K_f pode ser usada para comparar a sorção de diferentes sorvatos em um mesmo sorvente, ou a sorção de um mesmo sorvato em diferentes sorventes, de modo a estabelecer qual o sistema apresenta maior eficiência de sorção. Para FEBRIANTO *et al.* (2009), K_f não fornece a capacidade máxima de sorção, como no caso da constante $q_{máx}$ de Langmuir, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do sorvente.

O valor de K_f , resultado da aplicação do modelo de isoterma de Freundlich para a sorção de íons NO_3^- em carvão ativado modificado quimicamente com $CaCl_2$, obtido neste trabalho é 0,31. Comparando o valor encontrado neste trabalho com valores para a sorção de íons NO_3^- em outros tipos de sorvente tem-se: DEMIRAL e GUNDUZOGLU (2010) obtiveram K_f igual a 1,45 utilizando como sorvente carvão ativado de bagaço de beterraba; OZTURK e BEKTAS (2004) encontraram K_f igual a $2,6 \times 10^{-4}$ / $9,2 \times 10^{-17}$ / 2,49, para Carvão Ativado Comercial / Sepiolita / Sepiolita ativada com HCl; NAMASIVAYAM e SANGEETHA (2005) utilizando carvão ativado modificado com $ZnCl_2$ obtiveram K_f igual a 1,58. Com base nestes valores, e na relação que K_f tem com a eficiência no processo de sorção, temos que o melhor sistema para a sorção de nitrato dentre os citados e o sistema deste estudo, é sepiolita modificada com HCl apresentada por OZTURK e BEKTAS (2004).

Pelas análises feitas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich, e também pela análise do comportamento da isoterma em relação aos dados experimentais, conclui-se que o modelo não representa de forma significativa e quantitativa um modelo matemático apropriado para os dados experimentais deste trabalho.

A Figura 3.24 mostra que os dados experimentais de sorção em relação aos íons nitrato são ajustados pelo modelo de Isoterma de Langmuir de forma excelente. Na Tabela 3.6 pode ser constatado o excelente ajuste da isoterma de Langmuir linearizada através do valor do coeficiente de determinação (R^2), que apresenta valor superior a 0,99,

desvio padrão de 0,0003 e um erro médio percentual absoluto de 1,4097%, demonstrando estatisticamente a adequação do modelo.

Analisando-se a Figura 3.26, que compara a isoterma experimental com o modelo matemático de isoterma proposto por Langmuir, é visto que a forma da isoterma de Langmuir é muito adequada ao processo. Observa-se que os pontos experimentais são bem descritos pelo modelo de Langmuir.

Ainda, é importante destacar que o valor de K_L (constante de energia de sorção ou afinidade) indica a afinidade entre o sorvente e o sorvato e, também, se o processo é favorável. Conforme demonstrado através de equações matemáticas por LANGMUIR (1918), K_L depende da massa molar do sorvato envolvido no processo de sorção, do tempo e temperatura do sistema bem como do número de espaços elementares por m^2 da superfície do sorvente, ou seja, o número de moléculas sorvidas não pode exceder o número de espaços elementares (sítios ativos), exceto pela formação de camadas adicionais. No entanto, as forças que atuam entre duas camadas de moléculas do sorvato geralmente são muito menores do que as forças que atuam entre o sorvato e o sorvente. Assim, quanto maior o valor de K_L maior a força motriz para sorção. Fazendo uma análise na equação de Langmuir (Equação 1.1), tem-se que quanto maior for o valor de K_L maior a capacidade de sorção.

De maneira geral os valores da constante K_L para sorção de íons NO_3^- são menores que 1 L.mg^{-1} . Na Tabela 3.7 estão apresentados os valores de K_L encontrados na literatura para a sorção de íons NO_3^- em outros tipos de sorvente. Logo, com base nos valores de K_L obtidos por diversos autores, o valor de K_L igual a $0,1401 \text{ L.mg}^{-1}$ obtido neste estudo indica boa afinidade e alta energia de sorção.

A acumulação máxima de um determinado sorvato na superfície de um sorvente para o modelo de Langmuir é expressa pelo $q_{máx}$. Através deste, sendo o modelo apropriado para o caso específico, é possível realizar um processo de sorção com boa eficiência baseando-se nos dados do modelo sem necessidade de realizar experimentos.

Na literatura é possível encontrar valores muito diferentes de $q_{máx}$ para o mesmo sorvente e mesmo sorvato. CHO *et al.* (2011) avaliaram a capacidade máxima de sorção de nitrato em carvão ativado comercial granular e encontraram $q_{máx}$ igual a $14,25 \text{ mg.g}^{-1}$;

em outro estudo com condições semelhantes, porém utilizando carvão ativado em pó, OZTURK e BEKTAS (2004) encontraram $q_{m\acute{a}x}$ igual a $-3,01 \text{ mg.g}^{-1}$, indicando que o modelo é inadequado para o caso; MISHRA e PATEL (2009) testaram carvão ativado comercial para remoção de nitrato em solução aquosa e obtiveram $q_{m\acute{a}x}$ igual a $1,22 \text{ mg.g}^{-1}$ valor bastante coerente com o valor encontrado neste trabalho, no entanto, para carvão sem tratamento algum, este valor é bastante elevado.

O valor de $q_{m\acute{a}x}$ obtido pela isoterma de Langmuir, apresentado na Tabela 3.6, igual a $1,84 \text{ mg.g}^{-1}$, comparado ao valor de $q_{m\acute{a}x}$ experimental $1,60 \text{ mg.g}^{-1}$, aliado à boa linearidade obtida quando os dados experimentais foram testados com este modelo ($R^2 > 0,99$), demonstra que a aplicabilidade do modelo de isoterma de Langmuir para descrever o processo de sorção de NO_3^- em carvão ativado modificado com CaCl_2 é possível com 98% de segurança, dado este baseado no desvio padrão 0,0003 e no erro percentual médio absoluto 1,4097.

Diante dos valores de $q_{m\acute{a}x}$ encontrados na literatura, comparados ao K_L e analisando a capacidade de sorção conforme LANGMUIR (1918) descreveu as dependências da constante de energia, pode-se concluir que a sorção para os valores de $q_{m\acute{a}x}$ ocorre em várias camadas, fato esse comprovado pela intensidade do K_L . A Tabela 3.7 apresenta uma comparação entre esses valores. Percebe-se que para grandes capacidades de sorção ($q_{m\acute{a}x} = 9,14 / 27,56 / 14,25 \text{ mg.g}^{-1}$) os valores de K_L são menores que 0,1401, valor encontrado neste trabalho. Isso demonstra que a sorção para os casos com altos $q_{m\acute{a}x}$ e baixos K_L acontece em mais de uma camada.

Pode ser observado na Tabela 3.7 que alguns autores, mesmo utilizando carvão ativado sem tratamento algum, obtiveram valores de $q_{m\acute{a}x}$ muito elevados comparados a outros autores utilizando o mesmo sorvente, e também, comparados com os valores encontrados neste trabalho. Com base nestes dados, realizou-se um teste com carvão ativado sem tratamento e não se obteve valores relevantes para sorção de nitrato em soluções aquosas.

Outro dado importante a ser verificado no modelo de Langmuir é R_L , parâmetro de equilíbrio ou fator de separação para os processos de sorção. Os valores de R_L são apresentados na Figura 3.27 como função da concentração inicial dos íons nitrato.

Tabela 3.7. Valores para $q_{m\acute{a}x}$ e K_L para o processo de sorção de nitrato.

Sorvente	$q_{m\acute{a}x}$ [mg.g ⁻¹]	K_L [L.mg ⁻¹]	Referência
Carvão ativado de bagaço de beterraba	9,14	0,070	DEMIRAL & GUNDUZOGLU (2010)
Carvão ativado mod. c/ tensoat. catiônico	27,56	0,048	CHO <i>et al.</i> (2011)
Carvão ativado comercial	14,25	0,027	CHO <i>et al.</i> (2011)
Carvão ativado comercial	-3,01	-0,017	OZTURK e BEKTAS (2004)
Sepiolita	-0,33	-0,013	OZTURK e BEKTAS (2004)
Sepiolita ativada com HCl	38,16	0,239	OZTURK e BEKTAS (2004)
Carvão ativado mod. c/ ZnCl ₂	10,30	0,096	NAMASIVAYAM e SANGEETHA (2005)
Carvão de palha de trigo	1,10	-	MISHRA e PATEL (2009)
Carvão de palha de mostarda	1,30	-	MISHRA e PATEL (2009)
Carvão ativado comercial	1,22	-	MISHRA e PATEL (2009)
Carvão ativado mod. c/ CaCl ₂	1,84	0,140	Neste trabalho

Para a sorção de nitrato em carvão ativado e modificado com CaCl₂ os valores de R_L para todo o intervalo de concentração inicial dos íons nitrato estudado, ficou entre 0 e 1, confirmando a natureza favorável do processo.

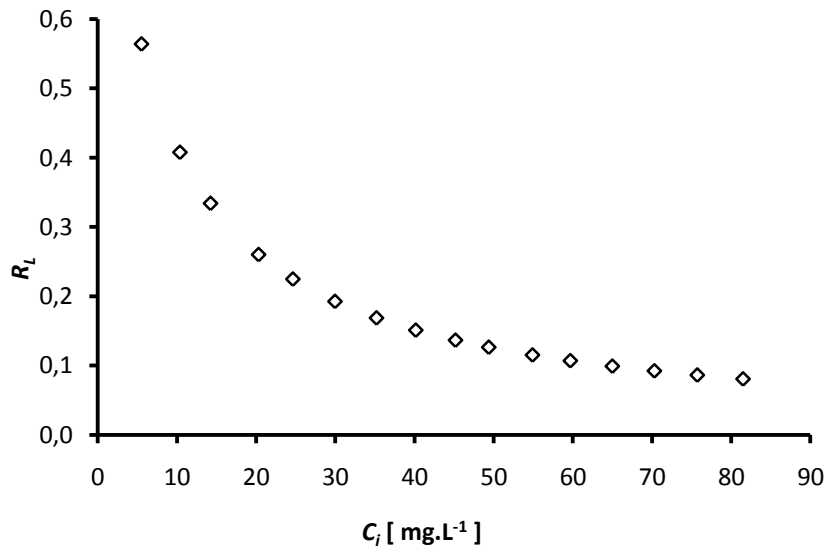


Figura 3.27. Fator de separação R_L em função da concentração inicial de nitrato utilizando como sorvente no processo de sorção carvão ativado modificado com CaCl₂, T: 25 ± 1°C.

3.5. Ciclos de Sorção/Regeneração (S/R) – Parte II

Para investigar a capacidade de reutilização do carvão ativado saturado após regeneração, consecutivos experimentos de sorção/regeneração (ciclos S/R) foram realizados utilizando carvão ativado, e como agente de regeneração foi utilizado CaCl_2 2000 mg.L^{-1} devido aos resultados apresentados no ensaios preliminares.

Neste estudo, a solução de regeneração utilizada para cada ciclo S/R foi sempre a mesma, isto é, a solução não foi trocada, apenas foi mantida a concentração de cálcio sempre igual a concentração inicial.

A concentração de íons Ca^{+2} na solução foi calculada pela estequiometria e fez-se a titulação com soluções padronizadas de EDTA e se obteve resultados iguais, garantindo que o método titulométrico proporcionasse resultados reais. A concentração permanente de íons Ca^{+2} na solução foi aproximadamente 560 mg.L^{-1} .

A Figura 3.28 mostra o percentual de remoção e a concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração.

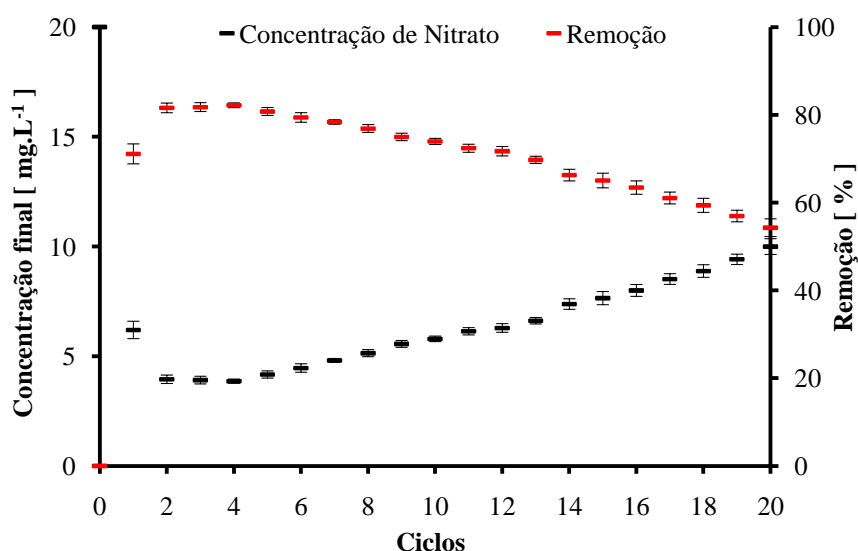


Figura 3.28. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 1^o ao 20^o.

Condições para sorção: pH : 6,0, t : 30 min; C_{ss} : 20 g.L^{-1} ; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L^{-1} (nitrato).

Observa-se que a capacidade de regeneração do carvão ativado aumentou nos primeiros 4 ciclos S/R, ou seja, o carvão ativado removeu mais nitrato no quarto ciclo (82,2%) que no primeiro (71,1%). Entretanto, a partir do quinto ciclo ocorre uma diminuição gradual na remoção até o vigésimo ciclo onde a remoção foi 54,3%. A quantidade de nitrato removida em miligramas pode ser determinada quantitativamente analisando a concentração de nitrato na fase aquosa, que aumenta gradualmente.

A remoção de nitrato aumentou nos primeiros ciclos devido ao cálcio adicionado à solução de regeneração, que aumenta o número de sítios ativos com cargas positivas. Quando todos os sítios estavam tomados pelo Ca^{2+} , a capacidade de remoção do sorvente começou a diminuir.

Na Figura 3.29 pode ser observada a variação na concentração de cálcio a cada ciclo regenerativo. Observa-se nos dois primeiros ciclos que há consumo de cálcio pelo sorvente, pois a concentração final é menor que a inicial. Depois do segundo ciclo, observa-se uma pequena diminuição na concentração de cálcio na solução, mas esse consumo não apresenta diferenças significativas. Depois do primeiro ciclo foi necessário adicionar 40 mg de CaCl_2 para repor o cálcio consumido, porém, foi adicionado 100 mg, ou seja, 60 mg de excesso. No entanto, fez-se necessário adicionar cálcio novamente somente após o décimo segundo ciclo, e a partir deste não houve mais necessidade de adicionar cálcio.

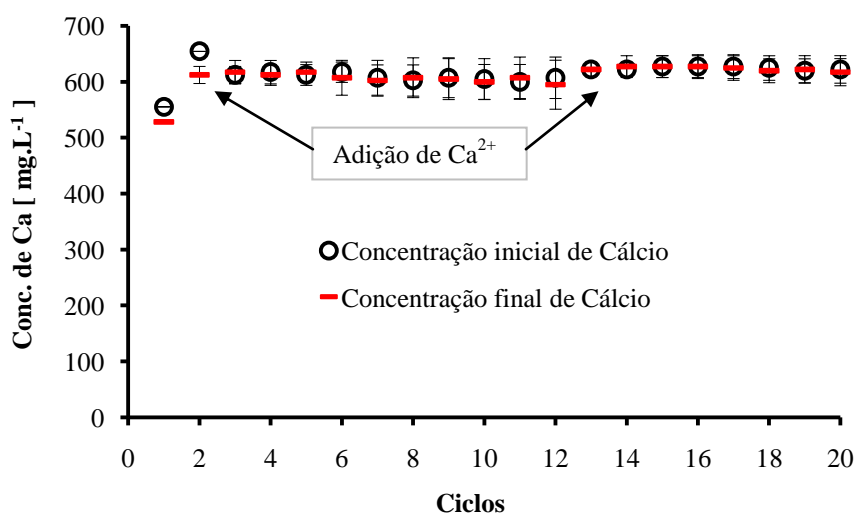


Figura 3.29. Concentração de cálcio na solução de regeneração para os 20 primeiros ciclos de regeneração.

Depois da realização de 20 ciclos S/R, a remoção apresenta resultados próximos de 50%, ou seja, concentrações finais de nitrato próximas de 10 mg.L^{-1} , tornando o processo não eficiente. Neste momento houve a necessidade da renovação do sorvente. Para isso, o nitrato sorvido no carvão ativado foi dessorvido com duas soluções diferentes: 50 mL de HCl 100 mg.L^{-1} e 50 mL de H_2O 60°C para 4 g de sorvente saturado.

Depois da dessorção, fez-se um balanço de massa para o nitrato, com finalidade quantitativa, para determinar quanto nitrato foi removido nos 20 ciclos, e a quantidade que ficou sorvida na superfície do sorvente mesmo depois da dessorção. Os resultados do balanço de massa estão apresentados na Tabela 3.8. Pela análise dos dados é possível observar que parte do nitrato sorvido no carvão ativado modificado permanece no mesmo depois da dessorção. Isso é comprovado mediante análise da solução de regeneração (solução de CaCl_2), na qual a absorvância no comprimento de onda específico para o nitrato fica abaixo do limite de detecção.

Tabela 3.8. Balanço de massa para o NO_3^- nos 20 primeiros ciclos.

Agente de dessorção	Massa total de NO_3^- removida em 20 ciclos [mg]	Massa total de NO_3^- solução de dessorção [mg]	Massa de NO_3^- não removida do sorvente [mg]
HCl 100 mg.L^{-1}	62,2	46,5	15,7
H_2O 60°C	61,6	47,2	14,4

Com dois lotes de carvão regenerado com solventes (lote A - 50 mL de HCl 100 mg.L^{-1} e lote B - 50 mL de H_2O 60°C) avaliou-se a capacidade de sorção de nitrato e a regeneração do carvão ativado modificado com CaCl_2 para mais 20 ciclos S/R (21^o ao 40^o). O resultado obtido está apresentado nas Figuras 3.30 e 3.31. O carvão ativado depois do processo de dessorção, recebeu tratamento com solução de regeneração de CaCl_2 , antes do início da segunda etapa de 20 ciclos.

Observa-se que para ambos os solventes de dessorção, o carvão ativado teve a capacidade de remoção totalmente renovada, onde se alcançou remoções para os dois casos acima de 85% no primeiro ciclo S/R, sendo este valor superior ao maior valor encontrado nos primeiros 20 ciclos S/R. Nesta segunda etapa de 20 ciclos S/R, não foi

observado aumento na regeneração depois do primeiro ciclo, diferentemente da primeira etapa onde se teve um aumento nos 4 primeiros ciclos. No entanto, ao final do 41^o ciclo S/R tem-se remoções de nitrato para os dois casos de aproximadamente 58%, ou seja, acima do valor encontrado ao final do 20^o ciclo S/R que foi de 54,3%.

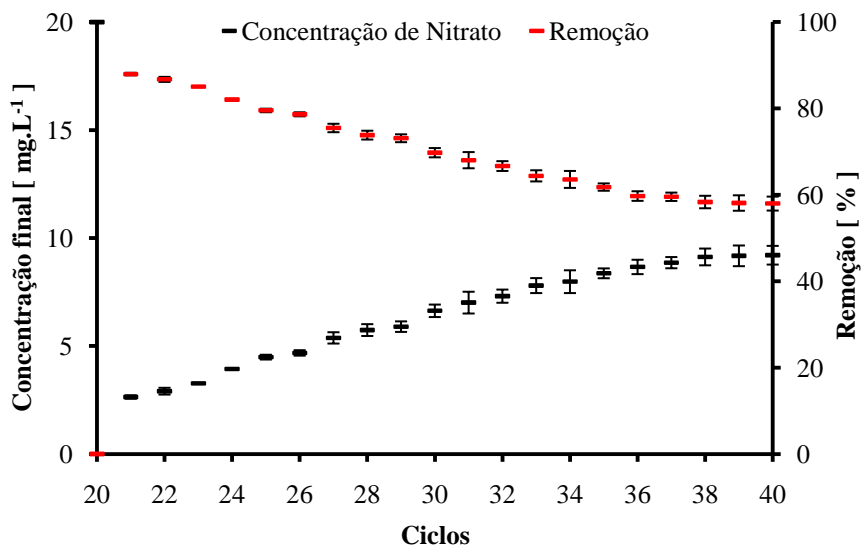


Figura 3.30. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 21^o ao 40^o – dessorção inicial com HCl 100 mg.L⁻¹.

Condições para sorção: *pH*: 6,0, *t*: 30 min; C_{ss} : 20 g.L⁻¹; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L⁻¹ (nitrato).

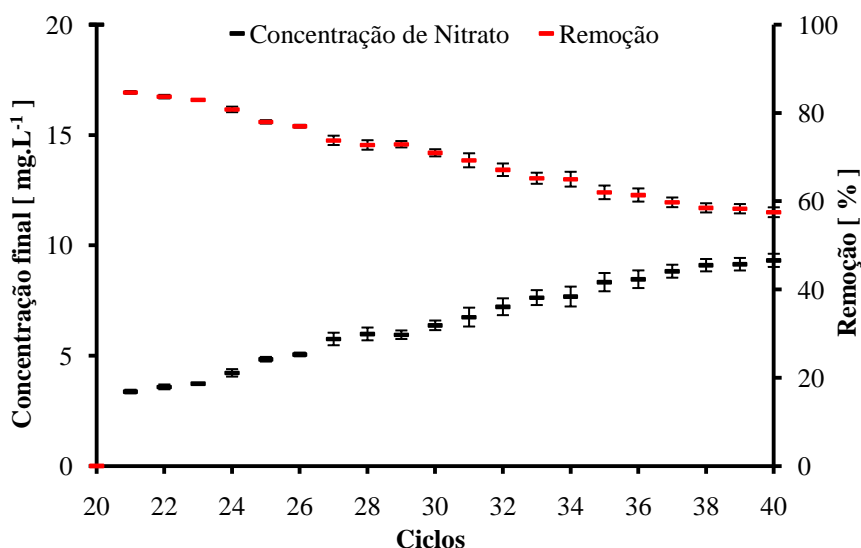


Figura 3.31. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 21^o ao 40^o – dessorção inicial com H₂O 60°C.

Condições para sorção: *pH*: 6,0, *t*: 30 min; C_{ss} : 20 g.L⁻¹; V_0 : 200 mL; C_i : 20 mg.L⁻¹ (nitrato).

Para esta segunda etapa, é visto pelas Figuras 3.32 e 3.33 que o consumo de cálcio no primeiro ciclo (21^o) foi bem maior que o consumo de cálcio no caso anterior (1^o ao 20^o ciclo). No 1^o ciclo o consumo de cálcio foi de aproximadamente 10 mg para 4 g de carvão ativado, para o 21^o ciclo, no caso do carvão dessorvido com HCl, foram 46 mg, e para o caso em que a dessorção foi realizada com H₂O foram consumidos 40 mg para 4 g de sorvente.

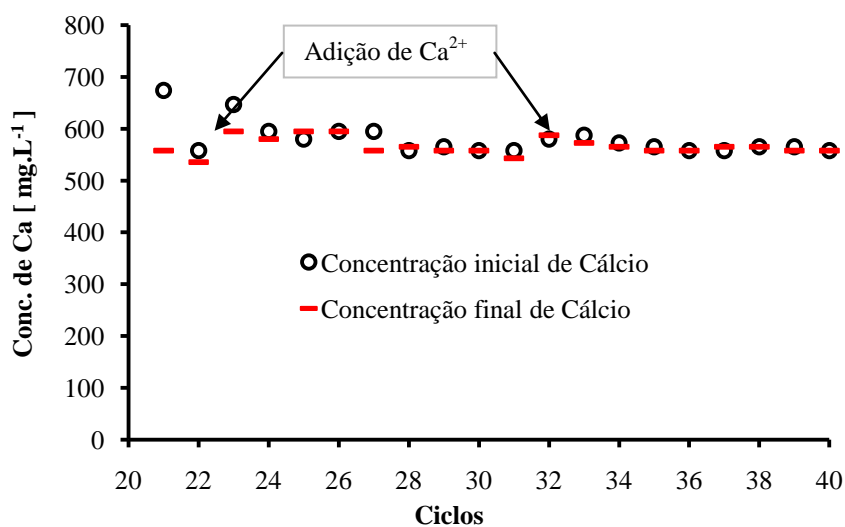


Figura 3.32. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 21^o ao 40^o ciclo - dessorção inicial com HCl 100 mg.L⁻¹.

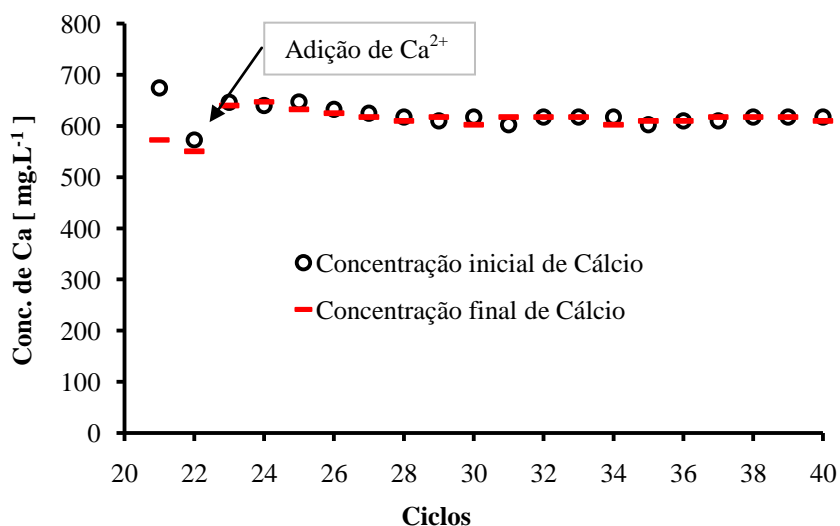


Figura 3.33. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 21^o ao 40^o ciclo - dessorção inicial com H₂O 60°C.

A concentração de cálcio durante os 20 ciclos manteve-se praticamente constante para os dois casos. Foi realizada adição de 32 mg de CaCl_2 para manter a concentração de cálcio constante em ambos os casos logo após o 21º ciclo, e no ensaio em que se fez a dessorção inicial com HCl, no 31º ciclo foram adicionados 21 mg de CaCl_2 pois a concentração se encontrava abaixo da concentração requerida. Como se observa o consumo de cálcio foi maior que a quantidade adicionada após o 1º ciclo, provavelmente isto ocorreu devido a concentração inicial de cálcio na solução de regeneração estar bem acima dos 560 mg.L^{-1} , neste caso ocorreu um erro da pesagem do CaCl_2 no momento da preparação da solução.

A Tabela 3.9 apresenta o balanço de massa para o nitrato ao final do 40º ciclo S/R. Os valores são referentes a dessorção com HCl 100 mg.L^{-1} e H_2O 60°C . Observa-se que a solução de H_2O 60°C promove uma maior dessorção de nitrato que estava sorvido no carvão ativado, demonstrando maior eficiência no processo. Acredita-se que essa diferença na dessorção pode causar efeito nos próximos ciclos S/R.

Tabela 3.9. Balanço de massa para o NO_3^- do 21º ao 40º ciclo.

Agente de dessorção	Massa total de NO_3^- removida em 20 ciclos [mg]	Massa total de NO_3^- solução de dessorção [mg]	Massa de NO_3^- não removida do sorvente [mg]
HCl 100 mg.L^{-1}	62,6	38,2	24,4
H_2O 60°C	62,0	43,4	18,6

Com base nos resultados obtidos após o carvão ativado já passar por 20 ciclos S/R, e depois do 40º ciclo a remoção ainda estava acima de 50%, fez-se mais uma etapa de 20 ciclos S/R.

Da mesma forma, realizou-se dessorções com 50 mL de HCl 100 mg.L^{-1} e 50 mL de H_2O 60°C . Logo após o sorvente recebeu tratamento com CaCl_2 e iniciou-se mais uma etapa de 20 ciclos S/R (41º ao 60º). As Figuras, 3.34 e 3.35 apresentam os resultados para este estudo.

Observa-se um comportamento muito semelhante aos resultados apresentados para os 20 ciclos da segunda etapa (21º ao 40º). Nesta terceira etapa, têm-se remoções iniciais acima de 85% e ao final do 60º ciclo S/R é possível remover mais que 55% do

nitrito presente em solução. O processo de dessorção realizado a cada 20 ciclos S/R renova a capacidade de remoção do carvão ativado dando possibilidade de novas aplicações. Este resultado é comprovado pela sequência de ensaios realizados neste estudo.

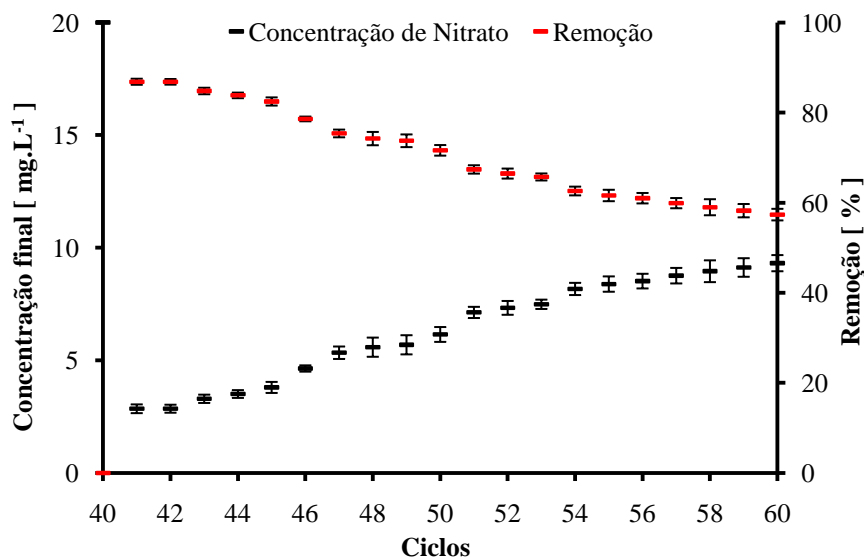


Figura 3.34. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 41^o ao 60^o – dessorção inicial com HCl 100 mg.L⁻¹.

Condições para sorção: *pH*: 6,0, *t*: 30 min; *C_{ss}*: 20 g.L⁻¹; *V₀*: 200 mL; *C_i*: 20 mg.L⁻¹ (nitrito).

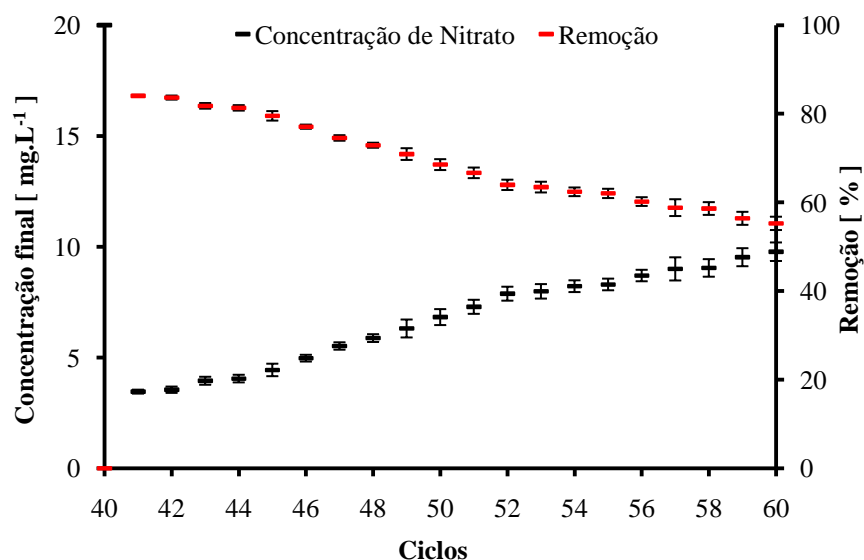


Figura 3.35. Percentual de remoção e concentração final de nitrato na fase aquosa em cada ciclo de regeneração: 41^o ao 60^o – dessorção inicial com H₂O 60°C.

Condições para sorção: *pH*: 6,0, *t*: 30 min; *C_{ss}*: 20 g.L⁻¹; *V₀*: 200 mL; *C_i*: 20 mg.L⁻¹ (nitrito).

O consumo de cálcio para a terceira etapa de ensaios (41^o ao 60^o) foi semelhante à segunda etapa (21^o ao 40^o) para o caso em que a dessorção foi realizada com 50 mL de HCl 100 mg.L⁻¹, tendo um consumo elevado de cálcio após o 41^o ciclo e consumos subsequentes não relevantes para o processo. Para este caso só foi necessário adicionar cálcio após o 41^o ciclo, depois disso não houve mais necessidade de adição, a concentração de cálcio permaneceu constante. A Figura 3.36 apresenta estes resultados.

Na dessorção em que se utilizou 50 mL de H₂O 60°C, o comportamento para o cálcio na solução de regeneração foi um pouco diferente dos resultados obtidos até então. Pode ser observado na Figura 3.37 que o consumo de cálcio no 41^o ciclo não foi tão elevado, sendo que, não houve necessidade de adição de cálcio nos três primeiros ciclos, apenas no quarto ciclo se fez adição de CaCl₂ para suprir a concentração de cálcio na solução de regeneração. Com base neste resultado, conclui-se que a dessorção realizada com H₂O 60°C não remove todo o cálcio da superfície do sorvente, isto é considerado um resultado atraente, visto que, há um menor consumo de cálcio no processo.

Ao final do 60^o ciclo S/R, foi realizado um balanço de massa assim como nas duas etapas anteriores, o qual encontra-se apresentado na Tabela 3.10. Verifica-se que nesta terceira etapa a dessorção realizada com H₂O 60°C foi mais eficiente na remoção do nitrato sorvido no carvão ativado, contudo, 76% do nitrato foi removido da superfície do sorvente, salienta-se que para a dessorção realizada com HCl a eficiência foi de 71%.

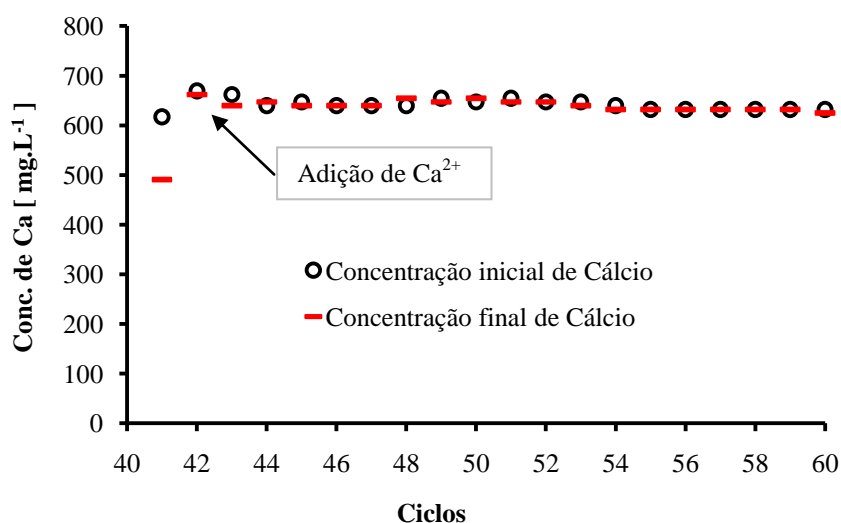


Figura 3.36. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 41^o ao 60^o ciclo - dessorção inicial com HCl 100 mg.L⁻¹.

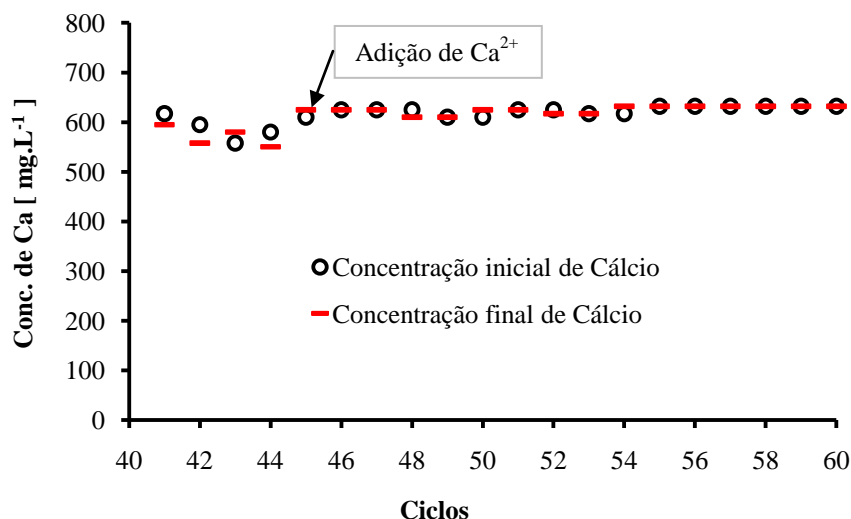


Figura 3.37. Concentração de cálcio na solução de regeneração do 41^o ao 60^o ciclo - dessorção inicial com H₂O 60°C.

Tabela 3.10. Balanço de massa para o NO₃⁻ do 41^o ao 60^o ciclo.

Agente de dessorção	Massa total de NO ₃ ⁻ removida em 20 ciclos [mg]	Massa total de NO ₃ ⁻ solução de dessorção [mg]	Massa de NO ₃ ⁻ não removida do sorvente [mg]
HCl 100 mg.L ⁻¹	60,6	42,9	17,7
H ₂ O 60°C	59,0	45,1	13,9

Ao final dos 60 ciclos S/R, os resultados mostrados foram muito semelhantes os resultados dos 20 primeiros ciclos S/R. Sendo assim, acredita-se que é possível a realização de novas etapas similares as apresentadas neste trabalho.

3.6. Morfologia e Composição Elementar do Sorvente após Ciclos S/R

Foram realizadas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersa (EDS), na tentativa de observar alterações na superfície dos sorventes após ciclos S/R, bem como mudanças na composição elementar superficial.

Nas Figuras 3.38, 3.39 e 3.40 são apresentadas as fotomicrografias para os sorventes utilizados em cada uma das três etapas dos ciclos S/R. O que pode ser observado nas imagens são superfícies bastante irregulares, heterogêneas e desordenadas, com elevada porosidade, o que é característico para o carvão ativado.

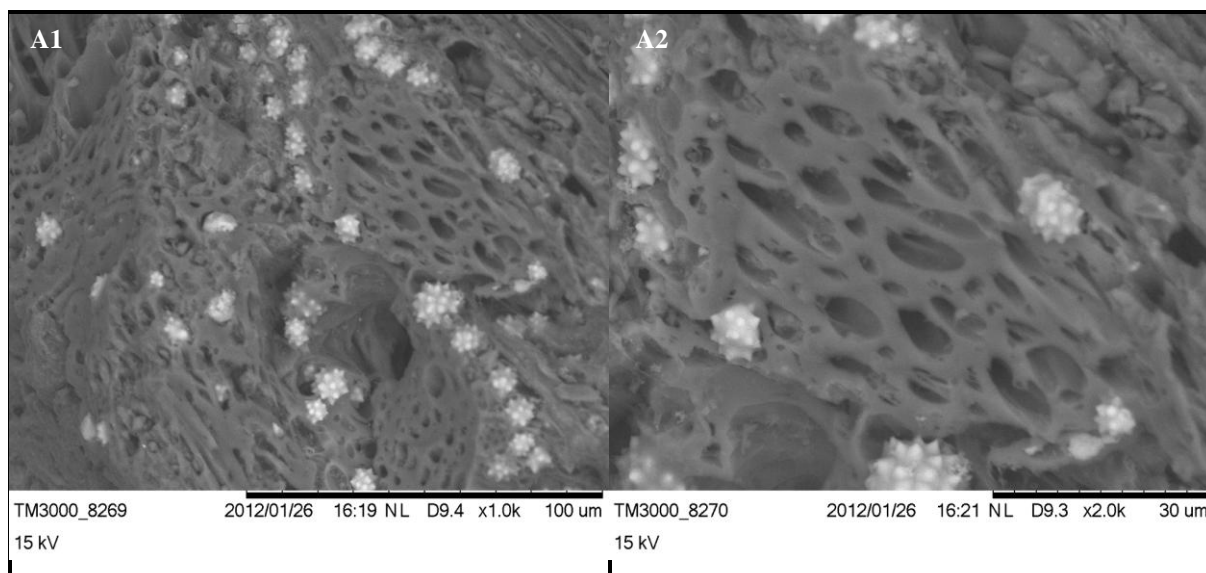


Figura 3.38. Fotomicrografia do carvão saturado após 20 ciclos S/R.

(Condição: A1 ampliação de 1000x , A2 = 2000x).

Não é possível observar diferenças nas imagens considerando o carvão ativado nas diferentes etapas. Os motivos disto são as limitações técnicas do aparelho e o tamanho dos íons envolvidos no processo de sorção.

Na espectroscopia de energia dispersa (EDS) tem-se a composição elementar próximo à superfície para as amostras de sorventes analisadas anteriormente através do MEV. Na Tabela 3.11 apresentam-se as faixas de composição percentual em massa para os principais elementos encontrados na superfície do sorvente. Observa-se que para todos os casos a composição elementar é semelhante.

Foi realizada uma análise pontual em uma amostra de carvão ativado para verificar a composição elementar de determinados corpos globulares e pontiagudos que aparecem em todas as amostras dos carvões analisados. A ampliação foi de 2000x e o resultado pode ser visto na Figura 3.41. Como se esperava, a composição destes corpos pontiagudos contém quantidade significativa de silício.

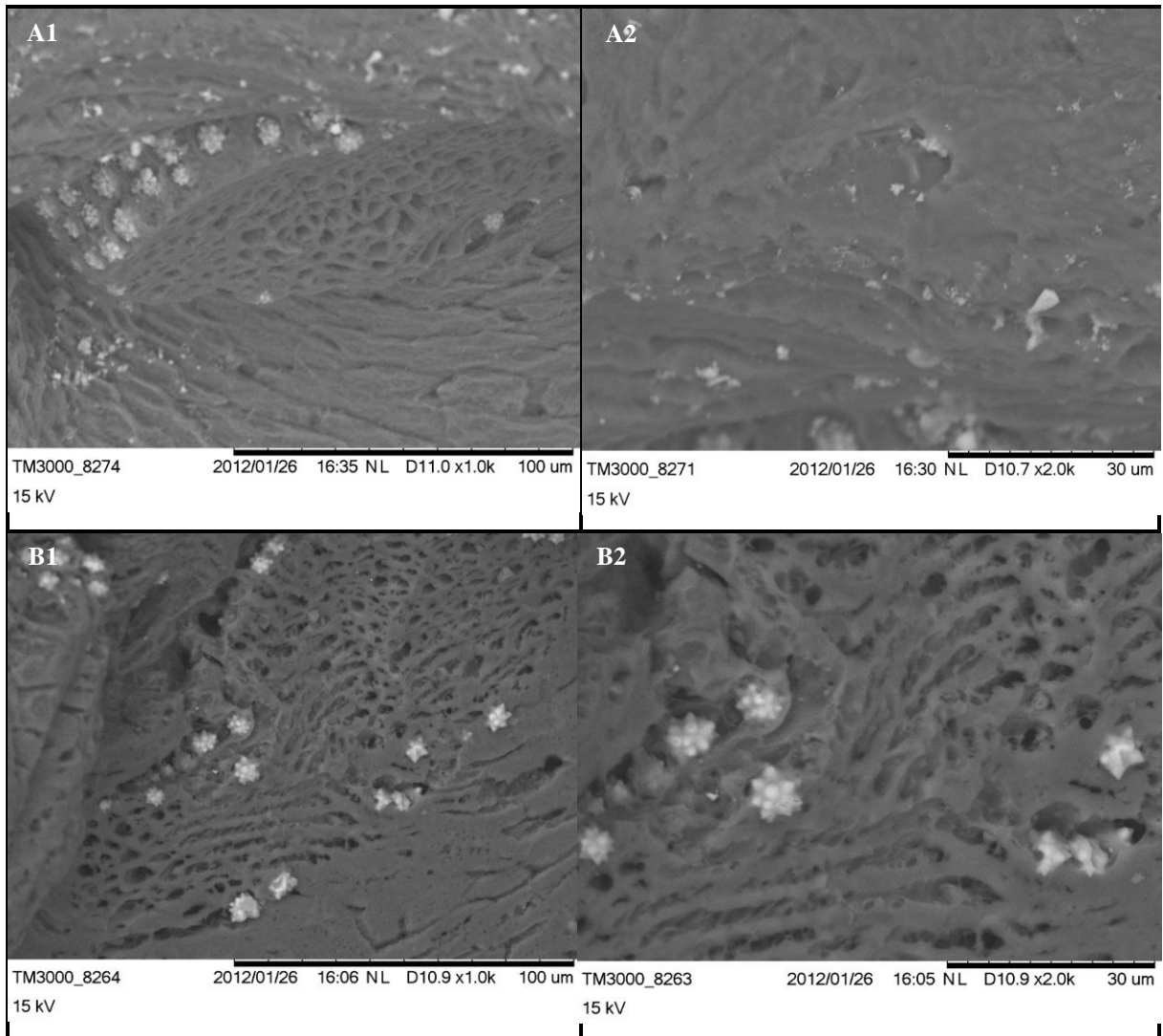


Figura 3.39. Fotomicrografia: A - carvão ativado saturado após 40 ciclos S/R e B - carvão ativado saturado após 60 ciclos S/R. Dessorção com $\text{HCl } 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ao final do 20° e 40° ciclo.

Condição: A1 e B1 ampliação de 1000x , A2 e B2 = 2000x.

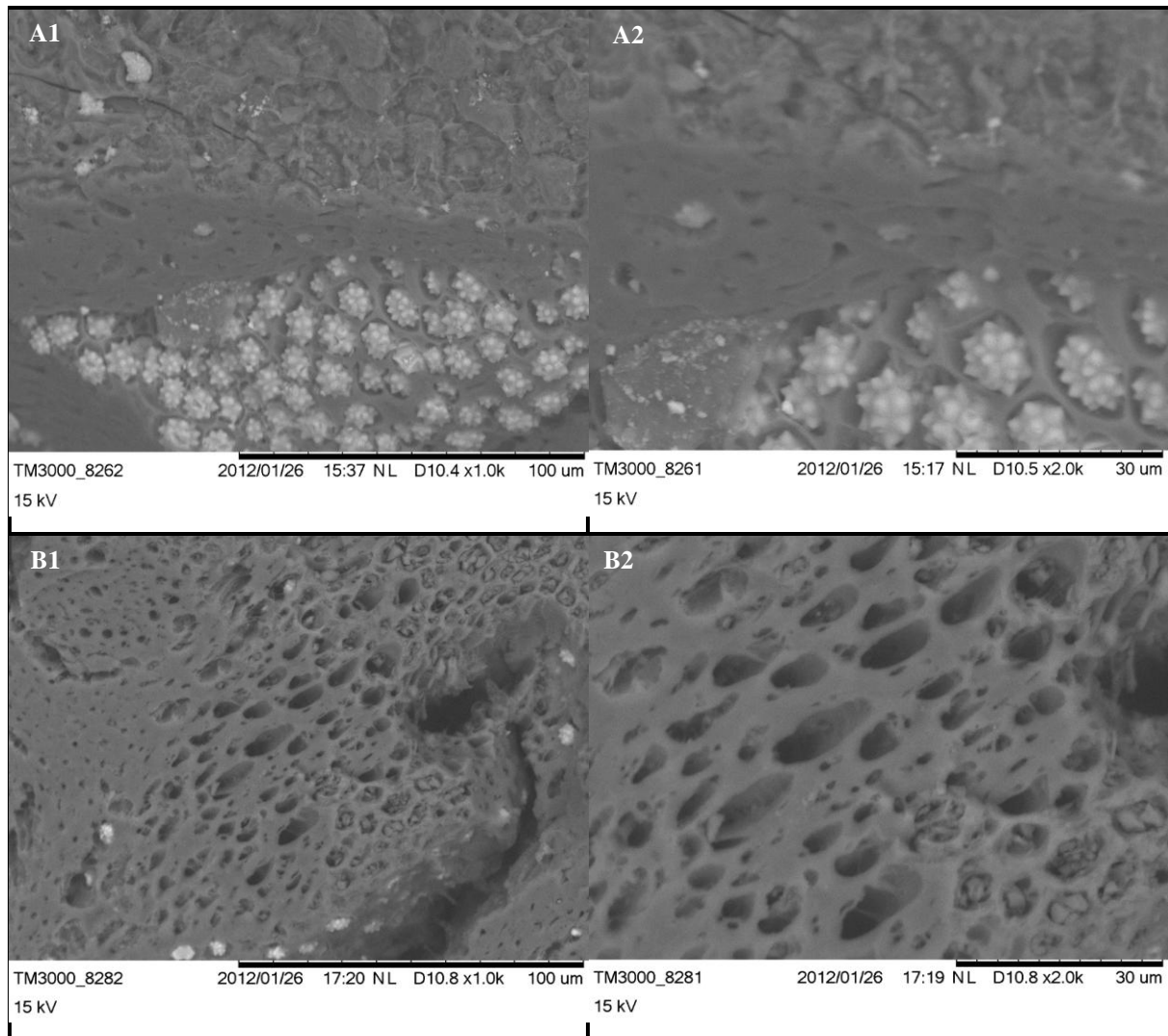


Figura 3.40. Fotomicrografia: A - carvão ativado saturado após 40 ciclos S/R e B - carvão ativado saturado após 60 ciclos S/R. Dessorção com H₂O ao final do 20° e 40° ciclo. Condição: A1 e B1 ampliação de 1000x , A2 e B2 = 2000x.

Tabela 3.11. Composição elementar para os sorventes após ciclos S/R obtida por MEV-EDS.

Elemento	Faixa de Variação
	% Massa
Carbono	70 - 91
Oxigênio	10 - 21
Alumínio	0 - 1
Silício	0 - 5
Potássio	0 - 8
Cálcio	0 - 1
Cloro	0 - 1

* outros elementos aparecem em quantidades menores que 0,01%

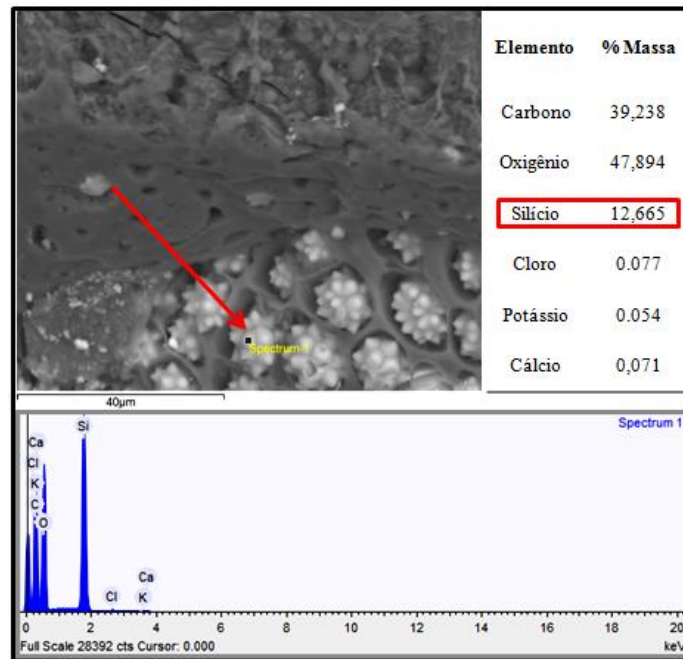


Figura 3.41. Fotomicrografia e espectrograma EDS com composição elementar para carvão ativado modificado.

Condição: Ampliação de 2000x.

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para sorção de nitrato, empregando-se como sólido sorvente carvão comercial ativado modificado quimicamente com CaCl_2 , a fim de avaliar a utilização do sorvente em sucessivos ciclos de sorção/regeneração para aplicação na recuperação de efluentes e soluções aquosas contendo íons nitrato.

Foram determinadas condições ótimas de sorção em experimentos preliminares. Os resultados obtidos mostraram que melhores índices de remoção (48%) foram encontrados em pH 6 e tempo de residência 30 min. O efeito da concentração de sólido sorvente mostrou que 10 g.L^{-1} foi suficiente para remover 71% do nitrato em solução.

O tempo no processo de dessorção foi determinado ótimo em 30 min. Depois deste valor, observou-se que a sorção aconteceu na mesma velocidade que a dessorção, atingindo o equilíbrio.

A eficiência de dessorção foi estudada utilizando os reagentes HCl 20 e 10 mg.L^{-1} , NaOH 100 mg.L^{-1} , H_2O 60°C , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 100 mg.L^{-1} , CaCl_2 20 mg.L^{-1} e CaCl_2 2000 mg.L^{-1} . Foi possível verificar variações nos índices de remoção entre 11% e 80%, dependendo do tipo de reagente aplicado até o sétimo ciclo de sorção/regeneração. Os melhores resultados foram encontrados utilizando HCl 20 mg.L^{-1} e CaCl_2 2000 mg.L^{-1} . Ainda, foi realizado estudo para minimização do consumo de HCl utilizado com agente

de dessorção, no qual determinou-se que 50 mL de HCl 100 mg.L⁻¹ pode ser utilizado com bons índices de dessorção.

O estudo dos ciclos de sorção e regeneração mostrou que a eficiência do processo não apresentou grandes variações na faixa de pH 3 a 9. Nestas condições, o pH 6 foi considerado ideal. Em relação ao tempo de sorção, observou-se que em 30 min o processo atingiu praticamente a estabilização, não tendo sido observado aumento significativo no percentual de remoção. Em termos de concentração de sorvente, melhores resultados foram encontrados para 20 g.L⁻¹ de sólido sorvente, atingindo 78% de remoção.

O valor determinado como a capacidade máxima de sorção experimental (Q_e) foi 1,60 mg.g⁻¹. Estudo das isotermas de sorção mostrou que a isoterma de Langmuir demonstrou ser o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. Para esta, foi obtido o valor de 1,83 mg.g⁻¹ como capacidade de sorção máxima calculada.

No que se refere à capacidade de remoção de íons nitrato via sorção com carvão ativado tratado com CaCl₂, foram obtidos para os 20 primeiros ciclos 54,3% de remoção de nitrato ao final do vigésimo ciclo de sorção/regeneração. Após dessorção com HCl 100 mg.L⁻¹ (lote A) e H₂O 60°C (lote B), e com mais 20 ciclos para cada lote, foram obtidos 58% de remoção para os dois casos. Depois da realização de dessorção com os mesmos solventes, em outros 20 ciclos de sorção/regeneração, a remoção de nitrato para os dois casos foi de 55% ao final dos 20 ciclos.

Em relação ao consumo de cálcio no tratamento do carvão ativado, observou-se que a concentração de cálcio após o primeiro tratamento, para todos os casos, ficou abaixo da concentração de trabalho 560 mg.L⁻¹. Foi então necessário manter a concentração de trabalho através do monitoramento da concentração de cálcio no sistema

Quanto à caracterização do sorvente, as micrografias mostraram que o carvão ativado apresenta superfície heterogênea e desordenada, não apresentando diferenças morfológicas após o tratamento. Além disso, o carvão tratado apresenta 23,0 m².g⁻¹ de área superficial e pH_{PCZ} 7,16 em relação a 7,53 para o carvão sem tratamento. Este valor mostra que o carvão tratado com CaCl₂ torna-se mais propício a sorção de ânions, pois, sua superfície apresenta caráter positivo.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância de realização de estudos complementares, principalmente para aplicações em efluentes industriais. Neste contexto, propõe-se:

- Realizar estudos utilizando outros processos de dessorção para o nitrato sorvido no carvão com posterior tratamento de superfície utilizando CaCl_2 , aplicado ao ciclo sorção/regeneração.
- Avaliar a aplicação do processo de sorção/tratamento com soluções aquosas contendo diferentes espécies de íons, podendo ainda utilizar temperaturas diferentes, ou mesmo, estudar a aplicação do processo em um efluente industrial ou em uma estação de tratamento de água para abastecimento público.
- Estudar a cinética do processo de sorção e dessorção, bem como avaliar a termodinâmica (calor de sorção) do processo.
- Avaliar as características do sorvente e da solução em todas as etapas do processo, realizando balanços de massa envolvendo todos os compostos que fazem parte do sistema.
- Aplicar o processo de sorção de nitrato em leito fixo de carvão ativado modificado com CaCl_2 (sistema fluxo contínuo).
- Estudar o descarte do material sorvente após a sorção de nitrato.
- Avaliar economicamente o processo de regeneração e comparar com aplicação de material sorvente virgem.
- Avaliar o processo de sorção de nitrato em carvão ativado modificado com CaCl_2 comparado à resinas de troca-iônica para o mesmo objetivo.
- Estudar o tratamento do solvente (efluente) utilizado no processo de dessorção e no processo de regeneração.

Referências Bibliográficas

ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 41, p. 17–21, 2002.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry*, v. 40, p. 997–1026, 2005.

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista Saúde Pública*, v. 32, 1998.

ALMASRI, M.N. Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework, *Environmental Impact Assessment Review*, v.27, p.220-242, 2007.

ALMASRI, M.N.; KALUARACHCHI, J.J. Modular neural network to predict the nitrate distribution in ground water using the onground nitrogen loading and recharge data, *Environmental Modelling Software*, v. 20, p. 851–871, 2005.

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

ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*. 6^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, p.539, 2004.

AYYASAMY, P.M.; SHANTHI, K.; LASKSHMANAPERUMALSAMY, P.; LEE, S.J.; CHOI, N.C.; KIM, D.J. Two-stage removal of nitrate from groundwater using biological and chemical treatments, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.104, p.129-134, 2007.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, v. 97, p. 219–243, 2003.

BETHANY, D.; ZEHR, J.P. Molecular Approaches to the Nitrogen Cycle, *Nitrogen in the Marine Environment*, Chapter 30, p. 1303-1344, 2008.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A. Review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal*, v.168, p. 493-504, 2011.

BHATNAGAR, A.; CHOI, Y.; YOON, Y.; SHIN, Y.; JEON, B.H.; KANG, J.W. Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH), *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 134–140, 2009.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A.K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, p. 49–55, 2005.

BIRKINSHAW, S.J.; EWEN, J. Nitrogen transformation component for SHETRAN catchment nitrate transport modelling, *Journal of Hydrology*, v. 230, p. 1–17, 2000.

BISWAS, S.; BOSE, P. Zero-valent iron-assisted autotrophic denitrification, *Journal Environmental Engineering*, v. 131, p. 1212–1220, 2005.

BOAVIDA, M.J.L. *Problemas da qualidade da água: eutroficação e poluição*. Departamento de zoologia e centro de biologia ambiental da Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa. Campo Grande – Lisboa, 2001.

BORCHERDING, H.; LEIKEFELD, S.; FREY, C.; DIECKMANN, S.; STINRUCKE, P. Enzymatic microtiter plate-based nitrate detection in environmental and medical analysis, *Analytical Biochemistry*, v.282, p.1-9, 2000.

BRASIL. Portaria n. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 15 fev. 2012.

CASSENS, R.G. Residual nitrite in cured meat, *Food Technology*, v.51, p.53-55, 1997.

CENGELOGLU, Y.; TOR, A.; ERSOZ, M.; ARSLAN, G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, v. 51, p. 374-378, 2006.

CHIU, Y.; LEE, L.; CHANG, C.; CHAO, A. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor, *International Biodeterioration Biodegradation*, v. 59, p. 1–7, 2007.

CHIUEH, P.T.; LEE, Y.H.; SU, C.Y.; LIEN LO, S. Assessing the environmental impact of Five Pd-based catalytic technologies in removing of nitrates, *Journal of Hazardous Material*, v.192, p.837-845, 2011.

CHO, D.W.; CHON, C.M.; KIM, Y.; JEON, B.H.; SCHWARTZ, F.W.; LEE, E.S.; SONG, H. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 298-305, 2011.

CHOWDARY, V.M.; RAO N.H.; SARMA, P.B.S. Decision support framework for assessment of non-point-source pollution of groundwater in large irrigation projects, *Agricultural Water Management*, v.51, p.187-201, 2005.

COELHO, C.; OLIVEIRA, A.S.; PEREIRA, M.F.R.; NUNES, O.C. The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bioregeneration of the adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p. 343-349, 2006.

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

CORAPCIOGLU, M.O.; HUANG, C.P. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research*, v. 21, p. 1031-1044, 1987.

COTTA, J.A.; SALAMI, F.H.; MARQUES, A.R.; REZENDE, M.O.; LANDGRAF, M.D. Validação do método para determinação de nitrogênio total. *Revista Analytica*, v. 26, p. 68-75, 2006.

D' ODORICO, P.; LAIO, F.; PORPORATO, A.; RODRIGUEZ, I. Hydrologic controls on soil carbon and nitrogen cycles. A case study, *Advances in Water Resources*, v.26, p.59-70, 2003.

D'ARINO, M.; PINNA, F.; STRUKUL, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO₂ catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 53, p. 161-168, 2004.

DABROWSKI, A. Adsorption – theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DASH, B.P.; CHAUDHARI, S. Electrochemical denitrification of simulated ground water, *Water Research*, v.39, p. 4065-4072, 2005.

DELGADO, J.A. Quantifying the loss mechanisms of nitrogen, *Journal of Soil and Water Conservation*, v.57, p.89-98, 2002.

DEMIRAL, H.; GUNDUZOGU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1675-1680, 2010.

DESIMONE, L.; HOWES, B. N transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach, *Water Resources Research*, v. 34, p. 271-285, 1998.

DEVADAS, A.; VASUDEVAN, S.; EPRON, F. Nitrate reduction in water: influence of the addition of a second metal on the performances of the Pd/CeO₂ catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 1412-1417, 2011.

DINNES, D.L.; KARLEN, D.L.; JAYNES, D.B.; KASPAR, T.C.; HATFIELD, J.L.; COLVIN, T.S.; CAMBARDELLA, C.A. Review and interpretation: nitrogen management strategies to reduce nitrate leaching in tile-drained Midwestern soils. Publications from USDA-RS/UNL Faculty. Paper 263, 2002.

DOWNING, J.A.; BAKER, J.L.; DIAZ, R.J.; PRATO, T.; RABALAIS, N.N.; ZIMMERMAN, R.J. Gulf of Mexico hypoxia: Land and sea interactions, *Council for agricultural science and technology. Task force reports*, v.134, 1999.

DROUICHE, N.; GRIB, H.; ABDI, N.; LOUNICI, H.; PAUSS, A.; MAMERI, N. Electrodialysis with bipolar membrane for regeneration of a spent activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 197-202, 2009.

DU, L.F.; ZHAO, T.K.; ZHANG, C.J.; AN, Z.Z.; WU, Q.; LIU, B.C.; MA, M.T. Investigations on nitrate pollution of soil, groundwater and vegetable from three typical farmlands in Beijing Region, China. *Agricultural Sciences in China*, v. 10, p. 423-430, 2011.

DUNN, S.M.; VINTEN, A.J.A.; LILLY, A.; DEGROOTE, J.; MCGECHAN, M. Modelling nitrate losses from agricultural activities on a national scale, *Water Science Technology*, v. 51, p. 319-327, 2005.

ERGAS, S.J.; REUSS, A.F. Hydrogenotrophic denitrification of drinking water using a hollow fibre membrane bioreactor, *Journal Water Supply: Research Technology-AQUA*, v. 50, p. 161-171, 2001.

ERISMAN, J.W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M.S. Reduced nitrogen in ecology and the environment, *Environmental Pollution*, v.150, p.140-149, 2007.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO J.; JU, Y.H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p .616 - 645, 2009.

FELEKE, Z.; SAKAKIBARA, Y. A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and in hibitory pesticide, *Water Research*, v. 36, p. 3092-3102, 2002.

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. 2001. 176. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGEM – UFRGS. 2001.

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.

FÉRIS, L.A.; COSTA, C.; RUBIO, J. Estudo experimental da sorção-remoção de ions de metais pesados. In: Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2, 1998, Florianópolis. Anais.Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. p. 307-315.

FOGLAR, L.; BRISKI, F.; SIPOS, L.; VUKOVIC, M. High nitrate removal from synthetic wastewater with the mixed bacterial culture, *Bioresource Technology*, v.96, p.879-888, 2005.

FOLEY, J.A.; DEFRIES, R.; ASNER, G.P.; BARFORD, C.; BONAN, G.; CARPENTER, S.R.; CHAPIN, F.S.; COE, M.T.; DAILY, G.C.; GIBBS, H.K.; HELKOWSKI, J.H.; HOLLOWAY, T.; HOWARD, E.A.; KUCHARIK, C.J.; MONFREDA, C.; PATZ, J.A.; PRENTICE, I.C.; RAMANKUTTY, N.; SNYDER, P.K. Global consequences of land use, *Science*, v.309, p. 570-574, 2005.

FREEMAN, H.M. *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*. 2th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

FURTADO, D. A., KONIG, A. *Gestão Integrada de Recursos Hídricos*. 1^a ed. Campina Grande: Gráfica Agenda, 115p. 2008.

GALLOWAY, J.N. The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environmental Pollution*, v.102, p.15-24, 1998.

GALVAN, G.L.; PEREIRA, R. H. G.; CAPPI, N.; SILVA, M. C. Estudo limnológico no córrego João Dias: uma abordagem longitudinal e sazonal. 1., 2006. Campo Grande. *Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal*, Campo Grande, Brasil, Embrapa Informática Agropecuária/INPE, p.77-86.

GALVEZ, J.M.; GOMEZ, M.A.; HONTORIA, E.; GONZALEZ, J.L. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor, *Journal of Hazardous Materials*, v.101, p.219-229, 2003.

GAO, W.; JIN, R.; CHEN, J.; GUAN, X.; ZENG, H.; ZHANG, F.; GUAN, N. Titania-supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate, *Catalysis Today*, v. 90, p. 331–336, 2004.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids, *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.

GLASS, C.; SILVERSTEIN, J. Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater, *Water Research*, v. 33, p. 223–229, 1999.

GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU, C.; ZHU, H.; ALBERTSDOTTIR, D.; HUTSON, J.; SIMMONS, C.T.; GINIC, M.M.; TAO, X.; ELLIS, A.V. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, v. 183, p. 616–621, 2010.

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.

HARTER, T.; DAVIS, H.; MATHEWS, M.; MEYER, R. Shallow groundwater quality on dairy farms with irrigated forage crops, *Journal Contaminant Hydrology*, v.55, p.287–315, 2002.

HONG, H.J; KIM, H; LEE, Y.J; YANG, J.W. Removal of anionic contaminants by surfactant modified powdered activated carbon (SM-PAC) combined with ultrafiltration, *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 1242-1246, 2009.

HOROLD, S.; VORLOP, K.D.; TACKE, T.; SELL, M. Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking water, *Catalysis Today*, v. 17, p. 21–30, 1993.

HOWARTH, R.W. *Clean coastal waters: Understanding and reducing the effects of nutrient pollution*. Washington: National Academies press, 2000.

HUANG, W.J.; CHENG, Y.L. Effect of characteristics of activated carbon on removal of bromate, *Separation Science Technology*, v. 59, p. 101–107, 2008.

HWANG, Y.H.; KIM, D.G.; SHIN, H.S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 1513–1521, 2011.

IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, p.603-619, 1985.

JEDLICKOVA, V.; PALUCH, Z.; ALUSIK, S.J. Determination of nitrate and nitrite by high-performance liquid chromatography in human plasma, *Journal of Chromatography*, v.780, p. 193-197, 2002.

JOO, H.Z.; HIRAI, M.; SHODA, M. Characteristics of ammonium removal by heterotrophic nitrification–aerobic denitrification by *Alcaligenes faecalis* no. 4, *Journal Bioscience and Bioengineering*, v. 100, p. 184–191, 2005.

JOOSTEN, L.T.A.; BUIJZE, S.T.; JANSEN, D.M. Nitrate in sources of drinking water? Dutch drinking water companies aim at prevention, *Environmental Pollution*, v. 102, p. 87–92, 1998.

JORDAN, C.; SMITH, R.V. Methods to predict the agricultural contribution to catchment nitrate loads: designation of nitrate vulnerable zones in Northern Ireland, *Journal of Hydrology*, v. 304, p. 316–329, 2005.

KAISER, D.R. *Nitrato na solução do solo e na água de fontes para consumo humano numa microbacia hidrográfica produtora de fumo*. 2006. 147f. Dissertação de Mestrado - Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2006.

KASSAEE, M.Z.; MOTAMEDI, E.; MIKHAK, A.; RAHNEMAIE, R. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction, *Chemical Engineering Journal*, v.166, p. 490-495, 2011.

KEENEY, D.R. Reducing nonpoint nitrogen to acceptable levels with emphasis on the upper Mississippi River Basin. *Estuaries*, v.25, p.862-868, 2002.

KOCOUREK, B.B. *Remoção de nitrato de um efluente sintético utilizando a *Eichhornia crassipes* como sólido sorvente*. 2008, 100p. Dissertação (mestrado em Engenharia) - Universidade Luterana do Brasil, Canoas, 2008.

KUMAR, M.; CHAKRABORTY, S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder, *Journal of Hazardous Materils*, v. 135, p. 112–121, 2006.

KYLLMAR, K.; MARTENSSON, K.; JOHNSON H. Model-based coefficient method for calculation of N leaching from agricultural fields applied to small catchments and the effects of eaching reducing measures, *Journal of Hydrology*, v.304, p.43–54, 2004.

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.

LAKE. I.R.; LOVETT, A.A.; HISCOCK, K.M.; BETSON, M.; FOLEY, A.; SÜNNENBERG, G. Evaluating factors influencing groundwater vulnerability to nitrate pollution: developing the potential of GIS, *Journal of Environmental Management*, v. 68, p.15–28, 2003.

- LI, J.; LI, Y. MENG, Q. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite, *Journal of Hazardous Materils*, v. 174, p. 188–193, 2010.
- LIAO, X.P.; SHI, B. Adsorption of fluoride on zirconium(IV)-impregnated collagen fiber, *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 4628–4632, 2005.
- LIMA, J.C. *Avaliação da concentração de nitrato nas águas subterrâneas no bairro do Farol, em Maceió, Alagoas*. 2008, 183f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2008.
- LING, G.; EL-KADI, A. A lumped parameter model for N transformation in the unsaturated zone, *Water Resources Research*, v.34, p.203–12, 1998.
- LIU, Y.H.; LIN, G.J.; WENG, S.H.; OU, H.H.; LO, S.L. Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetals, *Environmental Science Technology*, v. 43, p. 2482–2488, 2009.
- 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.
- LIU, A.; MING, J.; ANKUMAH, R.O. Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States, *Science of The Total Environment* , v.346,p.12–20, 2005.
- LIVINGSTON, M.L.; CORY, D.C. Agricultural nitrate contamination of ground water: na evaluation of environmental policy, *Journal of the American Water Resources Association*, v. 34, p. 1311–1317, 1998.
- MACQUARRIE, K.T.B.; SUDICKY, E.; ROBERTSON, W.D. Numerical simulation of a fine-grained denitrification layer for removing septic system nitrate from shallow ground water, *Journal of Hydrology*, v. 52p. 29–55, 2001.
- MAHMUDOV, R.; HUANG, C.P. Perchlorate removal by activated carbon adsorption, *Separation Purification Technology*, v. 70, p. 329–337, 2010.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MISHRA, P.C.; PATEL, R.K. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 519-522, 2009.
- MITCHELL, R.J.; BADCOCK, R.S.; GELINAS, S.; NANUS, L.; STANSEY, D.E. Nitrate distributions and source identification in the Abbotsford-Sumas Aquifer, northwestern Washington State. *Journal os Environmental Quality*, v. 32, p.789-800, 2003.
- MONTANHER, S.F.; OLIVEIRA, E.A.; ROLLEMBERG, M.C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, *Nova Science Publishers*, p. 51-78, 2007.
- MORENO, C.C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, v.42, p.83-94, 2004.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste, *Indian Journal Chemical Technology*, v. 12, p. 513–521, 2005.

NOBREGA, M.M.S.; ARAÚJO, A.L.C.; SANTOS, J.P. Avaliação das concentrações de nitrato nas águas minerais produzidas na região da grande Natal, *Holos*, v.3, p. 4-25, 2008.

OZER, A.; OZER, D.; OZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, v. 39, p.2183-2191, 2004.

OZTURK, N.; BEKTAS, T.E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal Of Hazardous Materials*, v.112, p. 155-162, 2004.

PAGLIOSA, P.R.; FONSECA, A.; BOSQUILHA, G.E.; BRAGA, E.S.; BARBOSA, F.A.R. Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p. 965-974, 2005.

PARETTE, R.; CANNON, F.S. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants, *Water Research*, v. 39, p. 4020–4028, 2005.

PASTOR, J.; HERNÁNDEZ, A.J. Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact, *Journal of Environmental Management*, v 95, p 04-11, 2012.

PAVAN, F.A.; LIMA, E.C.; DIAS, S.L.P.; MAZZOCATO, A.C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 703-712, 2008.

PERES, S.D. *Técnicas aplicadas ao tratamento e redução de efluentes líquidos de uma empresa de saneamento domissanitários*. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical engineer' handbook*. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

PEYTON, B.M.; MORMILE, M.R.; PETERSEN, J.N. Nitrate reduction with Halomonas Campisalis: kinetics of denitrification at pH 9 and 12.5% NaCl, *Water Research*, v. 35, p. 4237–4242, 2001.

PROSNANSKY, M.; SAKAKIBARAB, Y.; KURODA, M. High-rate denitrification and SS rejection by biofilm-electrode reactor (BER) combined with microfiltration, *Water Research*, v. 36, p. 4801–4810, 2002.

RABALAIS, N.N.; TURNER, R.E.; SCAVIA, D. Beyond science into policy: Gulf of Mexico hypoxia and the Mississippi River, *Bioscience*, 129p, 2002.

RAMALHO, R.S. *Introduction to wastewater treatment processes*. 2th ed. New York: Academic Press., p. 483, 1983.

- RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M.A.; BORJA, R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorption capacity of granular activated carbon in batch modo: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, v.165, p.291-299, 2009.
- RIJN, J.V.; TAL, Y.; SCHREIER, H.J. Denitrification in recirculating systems: theory and applications, *Aquacultural Engineering*, v. 34, p. 364–376, 2006.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption, *Bioresource Technology*, v. 85, p. 119-124, 2002.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.
- SABIO, E.; GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ, J.F.; GARCÍA, C.M.; RAMIRO, A.; GAÑAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol, *Carbon*, v. 42, p. 2285-2293, 2004.
- 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.
- SCHILLING, K.E.; WOLTER, C.F. Contribution of base flow to nonpoint source pollution loads in an agricultural watershed, *Ground Water*, v. 39, p. 49–58, 2001.
- SCHRÖDER, J.J.; SCHOLEFIELD, D.; CABRAL, F.; HOFMAN, G. The effects of nutrient losses from agriculture on ground and surface water quality: the position of science in developing indicators for regulation, *Environmental Science & Policy*, v.7, p.15–23, 2004.
- SHENDE, R.V.; MAHAJANI, V.V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye, *Waste Management*, v. 22, p. 73-83, 2002.
- SHRESTHA, R.K.; LADHA, J.K. Nitrate pollution in groundwater and strategies to reduce pollution, *Water Science Technology*, v.45, p.29–35, 2002.
- SHRIMALI, M.; SINGH, K.P. New methods of nitrate removal from water, *Environmental Pollution*, v.112, p.351-359, 2001.
- SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: study of sorption behaviour through characterization and kinetics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, p. 1269-1280, 2008.
- SUMINO, T.; ISAKA, K.; IKUTA, H.; SAIKI, Y.; YOKOT, T. Nitrogen removal from wastewater using simultaneous nitrate reduction and anaerobic ammonium oxidation in single reactor, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.102, p.346-351, 2006.
- SUZUKI, M. *Adsorption and engineering. Chemical engineering monographs*, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

- SZEKERES, S.; KISS, I.; BEJERANO, T.T.; SOARES, M.I.M. Hydrogen dependent denitrification in a two-reactor bio-electrochemical system, *Water Research*, v. 35, p. 715–719, 2001.
- TAN, C.S.; LEE, P.L. Supercritical CO₂ desorption of toluene from activated carbon in rotating packed bed, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 46, p. 99-104, 2008.
- TERADA, A.; HIBIYA, K.; NAGAI, J.; TSUNEDA, S.; HIRATA, A. Nitrogen removal characteristics and biofilm analysis of a membrane-aerated biofilm reactor applicable to high-strength nitrogenous wastewater treatment, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 95 (2), p. 170–178, 2003.
- TOWNSEND, A.R.; HOWARTH, R.W.; BAZZAZ, F.A.; BOOTH, M.S.; CLEVELAND, C.C.; COLLING, S.K.; DOBSON, A.P.; EPSTEINS, P.R.; HOLLAND, A.; KEENEY, D.R.; MALLIN, M.A.; ROGERS, C.A.; WAYNE, P.; WOLFE, A.H. Human health effects of a changing global nitrogen cycle, *Frontiers in Ecology and the Environment*, v.1, p. 240-246, 2003.
- TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*, third ed. New York: McGraw-Hill, 1981.
- VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; BRASIL, J.L.; CUNHA, B.M.DA.; SIMON, N.M.; CARDOSO, N.F.; NORENA, C.P.Z. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study. *Biochemical Engineering Journal*, v.42, p. 67-76, 2008.
- VAN DEN HUL, H.J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface áreas of dispersed materials. Comparision of the negative adsorption methods with some others methods. *Journal of The American Chemical Society*, v. 90, p. 3010-3015, 1968.
- VINTEN, A.J.A.; DUNN, S.M. Assessing the effects of land use on temporal change in well water quality in a designated nitrate vulnerable zone, *Science Total Environment*, v. 265, p. 253–268, 2001.
- VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite, *Applied Clay Science*, v. 48, p. 607–611, 2010.
- VITOUSEK, P.M.; ABER, J.D., HOWARTH, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON, P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H.; TILMAN, D.G. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *Ecological Applications*, v.7, p. 737-750, 1997.
- WAJIMA, T.; UMETA, Y.; NARITA, S.; SUGAWARA, K. Adsorption behavior of fluoride íons using a titanium hydroxide-derived adsorbent, *Desalination*, v. 249, p. 323–330, 2009.
- WANG, Y.; GAO, B.Y.; YUE, W.W.; YUE, Q.Y. Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution, *Journal Environmental Science*, v. 19, p. 1305–1310, 2007.
- WATANABE, T.; MOTOYAMA, H.; KURODA, M. Denitrification and neutralization treatment by direct feeding of an acidic wastewater containing copper ion and high-strength nitrate to a bio-electrochemical reactor process, *Water Research*, v.35(17), p.4101-4110, 2001.

- 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.
- WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. Nitrate and nitrite in drinking-water. [Livro eletrônico], World Health Organization 2007, Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf, Acessado em 02/01/2012.
- 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.
- XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption, *Applied Clay Science*, v.48, p.92-96, 2010.
- XIE, Y.; LI, S.; WANG, F.; LIU, G. Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan, *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 56–63, 2010.
- YANG, G.C.C.; LEE, H.L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways, *Water Research*, v. 39, p. 884–894, 2005.
- YANG, R.T. *Adsorbents: Fundamentals and applications*. 6th ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.
- YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Dynamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 400-406, 2008.
- YIN, C.Y.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403-415, 2007.
- ZAKARIA, S.; MASLOUHI, A. Modeling nitrogen dynamics in unsaturated soils for evaluating nitrate contamination of the Mnasra groundwater, *Advances in Environmental Research* v.7, p.03–23, 2003.
- ZAYED, G.; WINTER, J. Removal of organic pollutants and of nitrate from wastewater from dairy industry by denitrification, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 49, p. 469–474, 1998.
- ZHAO, K.R.; CHEN, J.Y.; XU, Z.C.; YANG, D.Y.; YANG, J.; LIN, K. Emission characteristic analysis of urban domestic pollution sources in China, *Procedia Environmental Sciences*, v. 2, p. 761-767, 2010.