



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



Estudo do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão e melhoria do processo de modificação do carvão ativado comercial para remoção de íons nitrato

Autor: Dafne Lanfermann Barbosa

Orientador: Liliana Amaral Féris

Co-Orientador: Nathalia Krummenauer Haro

Sumário

Sumário	ii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Nitrato (NO_3^-)	2
2.1.1 Importância do nitrogênio	2
2.1.2 Fontes de nitrato	4
2.1.3 Efeitos adversos	5
2.1.4 Legislação	7
2.2 Tecnologias de remoção de nitrato	7
2.2.1 Troca iônica	7
2.2.2 Desnitrificação biológica	8
2.2.3 Desnitrificação biológica + troca iônica	8
2.2.4 Desnitrificação química usando metais de valência zero	9
2.2.5 Osmose Inversa	9
2.2.6 Eletrodialise	9
2.2.7 Sorção	10
2.3 Adsorção	10
2.4 Sólidos sorventes	11
2.5 Carvão ativado	12
2.6 Rejeito do beneficiamento do carvão	13
2.7 Modificação da superfície do carvão	13
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Materiais	15
3.1.1 Sólidos sorventes	15
3.1.2 Reagentes utilizados	16
3.1.3 Filtro	16
3.1.4 Equipamentos	16
3.2 Métodos	16
3.2.1 Preparação da solução sintética de nitrato	16
3.2.2 Modificação química do rejeito do carvão	16
3.2.3 Modificação química do carvão ativado granular comercial	16
3.2.4 Ensaios de sorção para o rejeito de carvão	16
3.2.5 Ensaios de sorção para o carvão ativado comercial	17
3.2.6 Determinação de íons nitrato	17
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Rejeito do Beneficiamento do Carvão	19
4.1.1 Estudo da variação de pH e do tempo de contato na remoção de NO_3^-	19
4.1.2 Modificação da superfície do rejeito de carvão	20
4.2 Resultados da Melhoria no Processo de Modificação do Carvão Ativado	21

4.2.1	Varição no tempo de modificação do carvão ativado	22
4.2.2	Varição no volume da solução utilizada para a modificação do carvão ativado	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	25
6	Referências	26

Resumo

A preocupação com a deterioração da qualidade da água devido à contaminação com nitrato tem crescido significativamente nos últimos anos, uma vez que os altos níveis de nitrato na água são associados a efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de nitrato de águas contaminadas através de ensaios de sorção utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão e carvão ativado comercial como sólido sorvente. Foram estudadas possíveis melhorias no processo de modificação do carvão ativado comercial proposto por Haro (2011) na remoção do nitrato. O uso do rejeito de carvão se apresenta como uma alternativa atraente por ser um adsorvente de baixo custo e por dar destino a um material que seria descartado. O uso de carvão ativado comercial também apresenta vantagens, devido à ampla gama de poluentes que pode remover e à alta área superficial que possui. Ensaios de adsorção em bancada foram realizados a fim de avaliar o efeito do pH da solução, do tempo de contato e da modificação química da superfície do adsorvente. Nestes experimentos, as remoções de nitrato utilizando rejeito de carvão foram quase nulas para todas as condições testadas. Já para o carvão ativado comercial os parâmetros analisados para melhorar o processo de modificação da superfície foram: tempo de modificação e volume da solução utilizada para este fim. Os experimentos utilizando carvão ativado modificado obtiveram bons resultados. As condições de modificação foram de fato melhoradas: o tempo de contato passou de 60 para 5 min e o volume de solução utilizada foi reduzido de 1000 ml para 400 ml. Essa otimização do processo possibilitou uma redução da energia utilizada e do volume de efluente gerado. A remoção de nitrato obtida utilizando-se 5 min de modificação e 400 ml de solução foi de 89,2%. Este resultado mostra que o processo de sorção utilizando carvão ativado modificado representa uma boa possibilidade para o tratamento de águas contaminadas com nitrato.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Ciclo resumido de nitrogênio (ZANELLA, 2012).	3
Figura 2.2: Crescimento mundial do consumo de fertilizantes nitrogenados.....	5
Fonte: Royal Swedish Academy of Sciences (Ambio Vol. 31 No.2, março 2002).....	5
Figura 3.1: Fluxograma simplificado do beneficiamento do carvão, destaque para o rejeito do beneficiamento utilizado no processo (R1).....	15
Figura 3.2: Curva de calibração do espectrofotômetro.	17
Figura 4.1: Efeito da variação do pH da solução na remoção de nitrato pelo processo de sorção.	19
Figura 4.2: Efeito da modificação do rejeito do carvão com diferentes reagentes na remoção de nitrato.....	21
Figura 4.3: Efeito da variação no tempo de modificação do carvão ativado na remoção de nitrato.	22
Figura 4.4: Efeito da variação do volume da solução utilizada na modificação do carvão ativado na remoção de nitrato.....	23

1 Introdução

A preocupação com a deterioração da qualidade da água devido à contaminação com nitrato tem crescido significativamente, gerando diversos estudos sobre o problema. A crescente utilização de fertilizantes nitrogenados, a criação de animais, a falta de tratamento de seus dejetos e a aglomeração de pessoas com sistema deficiente de captação e tratamento de esgoto, são apontadas com as principais responsáveis por essa contaminação.

Por ser extremamente solúvel em água e um íon bastante móvel, o nitrato pode facilmente atingir as águas subterrâneas. Mesmo que sua disposição ocorra localmente, sua influência pode se espalhar regionalmente e até globalmente, gerando consequências para o meio ambiente. Os altos níveis de nitrato na água, acima do exigido por lei (10 mg de nitrogênio/L), podem ser associados a efeitos adversos a saúde de três maneiras: diretamente, pela formação de metemoglobinemia, indiretamente, pela eutrofização da superfície das águas e pela formação de compostos nitrosos, que são possivelmente cancerígenos.

Devido a sua alta solubilidade e estabilidade o nitrato é de difícil remoção pelos métodos tradicionais de tratamento de água. As técnicas mais utilizadas para a remoção de nitrato são: troca iônica, desnitrificação química e biológica, osmose inversa, eletrodialise e adsorção. A adsorção, comparada aos outros métodos de remoção de nitrato, é mais atrativa em termos de facilidade de operação e fatores econômicos.

A adsorção com carvão ativado é largamente utilizada na remoção ou minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos em tratamentos de efluentes. Outra alternativa é a utilização de sólidos sorventes alternativos, provenientes principalmente de resíduos ou rejeitos industriais, que tem sido cada vez mais estudada. O beneficiamento do carvão, por exemplo, gera uma enorme quantidade de rejeitos que são geralmente descartados de maneira inadequada e poderiam ser utilizados como adsorventes.

Neste trabalho, será avaliada, inicialmente, a remoção de nitrato da água através de ensaios de sorção utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente. Nesses ensaios, serão analisados os efeitos da variação do pH da solução e do tempo de contato na remoção de nitrato. O rejeito também será modificado com três reagentes químicos diferentes e as consequências dessa modificação na superfície do sólido sorvente serão analisadas.

Também será estudado, neste trabalho, melhorias no processo de modificação do carvão ativado comercial descrito por Haro (2011) na remoção do poluente estudado. Serão estudados os efeitos de dois parâmetros da modificação do carvão: o tempo de contato e o volume de solução. Sua influência no processo será avaliada através da taxa de remoção de nitrato da água pelo processo de sorção.

- 2 Estudo do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão e melhoria do processo de modificação do carvão ativado comercial para remoção de íons nitrato
-

2 Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo será apresentado um breve resumo dos tópicos que esse trabalho abrange e alguns dos estudos já realizados nessas áreas. A revisão bibliográfica irá abordar a questão do nitrato, sua importância, fontes de poluição, efeitos adversos à saúde provocados pela sua ingestão e as principais técnicas de remoção desse poluente.

2.1 Nitrato (NO_3^-)

2.1.1 Importância do nitrogênio

O Nitrogênio (N) é um elemento extremamente importante no funcionamento de ecossistemas terrestres e marinhos e também na composição e dinâmica dos seres vivos. Os seres humanos, assim como os animais, necessitam de um consumo mínimo de nitrogênio que é adquirido pela alimentação. Para as plantas, ele é essencial na síntese de proteínas e pode ser um fator limitante na produção de alimentos (WOLFE e PATZ, 2002).

As principais fontes de nitrogênio na dieta humana são: aminoácidos, amidas e ácidos nucleicos. Os aminoácidos são necessários para a síntese de enzimas, purinas e pirimidinas e outros compostos como creatina, hormônios peptídicos e análogos e neurotransmissores. Essas fontes de nitrogênio, principalmente aminoácidos e proteínas estão envolvidos na manutenção da estrutura corporal, facilitando transporte e metabolismo, mantendo o sistema imunológico e atuando no funcionamento cognitivo e psicológico. A deficiência de nitrogênio pode causar problemas sérios como: perda de massa muscular, acúmulo de gordura no fígado, edema, mudanças de pigmentação na pele, alteração mental e capacitativa, fadiga, anemia e diminuição da imunidade (WOLFE e PATZ, 2002).

O nitrogênio presente em aminoácidos, proteínas e DNA, é essencial para a vida. Apesar de ser o elemento mais abundante na atmosfera (corresponde a 80% da massa da atmosfera terrestre), encontra-se praticamente todo em sua forma não reativa (gás nitrogênio – N_2). Para a maioria dos organismos, essa enorme reserva de N não é biologicamente disponível.

Antes do nitrogênio gasoso (N_2) poder ser utilizado pela maioria das plantas, animais e microrganismos, as ligações triplas que unem os dois átomos de N devem ser quebradas. Os átomos de N devem, então, ser quimicamente ligados a um ou mais de outros três nutrientes essenciais: oxigênio e/ou hidrogênio através de processos de fixação de N e carbono através de processos de assimilação de N. O processo de fixação de N é o principal meio de tornar o nitrogênio reativo (Nr) disponível para os organismos vivos (GALLOWAY e COWLING, 2002).

A quebra da tripla ligação da molécula N_2 é realizada por alguns microrganismos (bactérias e algas) que tem a habilidade de produzir formas reduzidas de N como amônia, aminas e aminoácidos. Sem a intervenção humana, entretanto, a quantidade de nitrogênio reativo no meio ambiente não é suficiente para sustentar a população atual. Enquanto em algumas regiões não há suficiente nitrogênio reativo, resultando em má nutrição, em outras há excesso de nitrogênio, o que também é bastante prejudicial à saúde humana e ao ecossistema (ERISMAN et al., 2007).

No final do século XIX, o crescimento na demanda por alimentos e a falta de N disponível incentivaram a busca por fontes de nitrogênio reativo (Nr) que poderia ser usado como fertilizante. Uma grande descoberta ocorreu em 1913 com a invenção de um processo químico capaz de converter N_2 atmosférico em amônia (NH_3), o processo Haber-Bosch, que possibilitou pela primeira vez um suprimento ilimitado de N que poderia ser usado para produzir comida (e fabricar explosivos) (GALLOWAY e COWLING, 2002).

Hoje, mais da metade dos alimentos consumidos no mundo é produzido utilizando fertilizantes nitrogenados. A conversão de Nr de volta a N_2 por desnitrificação não acompanha a produção de Nr, que está se acumulando na atmosfera, no solo e na água. Esse acúmulo tem efeitos significativos nos seres vivos e no ecossistema.

A Figura 2.1 mostra o ciclo de nitrogênio de uma forma resumida. Segundo Vitousek et al. (1997), as alterações no ciclo de nitrogênio devido as atividades humanas são responsáveis por:

- 1) dobrar a taxa de nitrogênio em circulação;
- 2) causar diminuição de nutrientes no solo como cálcio e potássio, essenciais para manter a fertilidade da terra;
- 3) aumentar significativamente a acidificação de solos e águas;
- 4) diminuir a biodiversidades, especialmente de plantas não adaptadas às altas concentrações de nitrogênio no solo;
- 5) aumentar a transferência de nitrogênio para água por lixiviação.

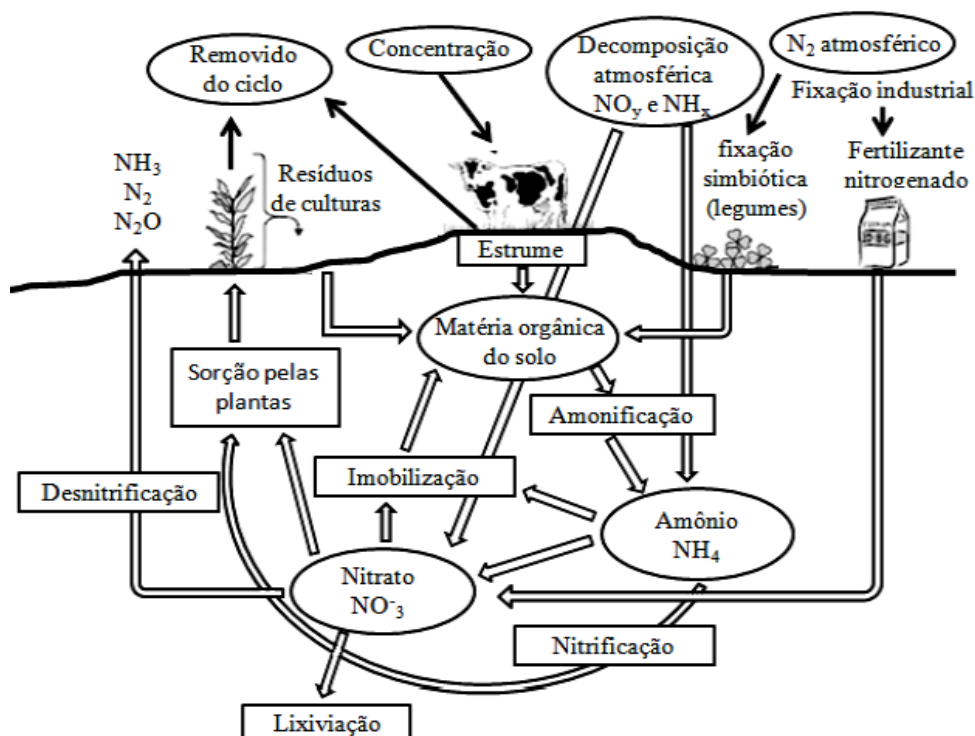


Figura 2.1: Ciclo resumido de nitrogênio (ZANELLA, 2012).

2.1.2 Fontes de nitrato

O átomo de nitrogênio é encontrado na natureza em diferentes estados de oxidação. O Nitrato é a sua forma mais oxidada e é o ânion mais estável nas condições existentes nas águas naturais (NICOLAI, 2001). Por ser extremamente solúvel em água e um íon bastante móvel, o nitrato pode facilmente atingir as águas subterrâneas. A mobilidade do nitrato significa que, mesmo que sua disposição ocorra localmente, sua influência pode se espalhar regionalmente e até globalmente, gerando consequências para o meio ambiente (VITOUSEK et al., 1997).

Apesar de importante, o nitrogênio é somente necessário em pequenas quantidades. Quando oxidado a nitrato, em maiores quantidades, pode causar problemas à saúde e ao meio ambiente. Em muitos países, a preocupação com a deterioração da qualidade da água provocada por contaminação com nitrato tem crescido significativamente nos últimos anos gerando diversos estudos sobre o problema, por exemplo: China (ZHANG et al., 1996), Austrália (THORBURN et al., 2003), Iran (JALALI, 2005), Estados Unidos (BUROW et al., 2010) e Europa (STREBEL et al., 1989). Essa preocupação se focou principalmente nas fontes antropogênicas como principal causa do problema, pois devido à sua estreita relação com o ciclo da vida, as concentrações de nitrato são fortemente influenciadas pelas atividades das plantas e dos animais.

As práticas agrícolas, a criação de animais e a falta de tratamento de seus dejetos e a aglomeração de pessoas com sistema deficiente de captação e tratamento de esgoto, são as causas principais dessa poluição. No Brasil 40% da população utiliza fossas rudimentares ou não possui qualquer sistema de tratamento que, na prática, se traduz na disposição inadequada dos efluentes líquidos, muitas vezes diretamente nos aquíferos (NICOLAI, 2001).

A Figura 2.2 mostra o aumento no consumo de fertilizantes no mundo. O maior crescimento foi o dos fertilizantes nitrogenados, seu consumo anual cresceu aproximadamente 800% em 40 anos. Segundo Fixen e West (2002), o desafio atual da indústria de fertilizantes e dos produtores agrícolas é continuar atendendo as necessidades de produção de alimentos enquanto minimizando os impactos negativos no meio ambiente através do aumento na eficiência desses fertilizantes.

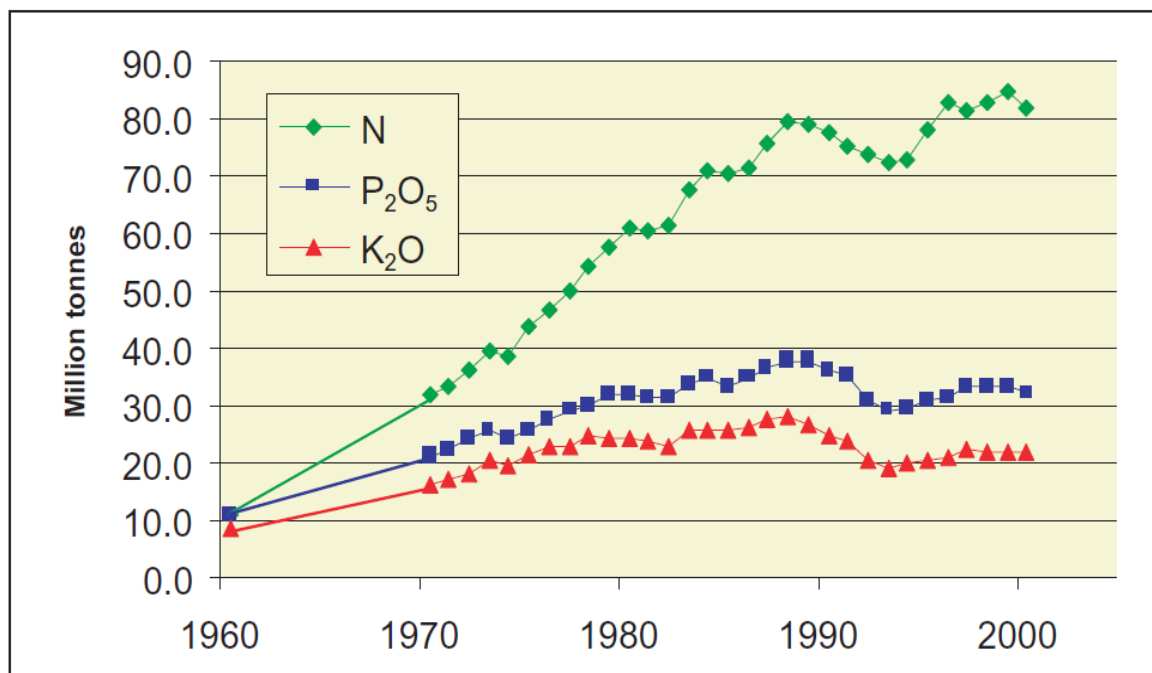


Figura 2.2: Crescimento mundial do consumo de fertilizantes nitrogenados.
Fonte: Royal Swedish Academy of Sciences (Ambio Vol. 31 No.2, março 2002)

O uso intensivo de fertilizantes é considerado uma das principais fontes do nitrato que se encontra em águas subterrâneas. Os agricultores utilizam o nitrogênio inorgânico nos campos em forma de fertilizantes artificiais. As aplicações geralmente excedem as necessidades das plantas, desta forma o excedente de nitrato produzido, será lixiviado do solo para os aquíferos. Almasri (2007) e Vitousek et al. (1997) apresentam estudos onde o aumento na contaminação da água com nitrato está diretamente ligado às zonas agrícolas.

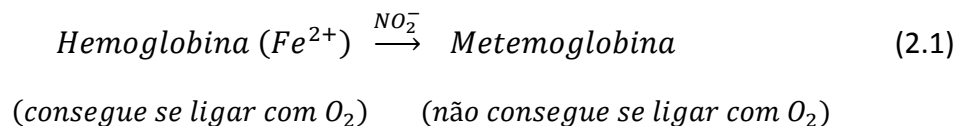
Infelizmente, medidas para conter a poluição dessas águas, principalmente na atuação junto às práticas agrícolas, é eficiente somente a longo prazo. Uma solução mais rápida e imediata, para o tratamento das águas contaminadas com nitrato é necessária (ISLAM; PATEL, 2010).

2.1.3 Efeitos adversos

Em altas concentrações, acima do exigido por lei (10 mg de N/L), o nitrato apresenta uma preocupação a saúde humana. Os altos níveis de nitrato na água podem ser associados a efeitos adversos a saúde de três maneiras: diretamente, pela formação de metemoglobinemia; indiretamente, pela eutrofização da superfície das águas e pela formação de compostos nitrosos, que são possivelmente cancerígenos (WOLFE; PATZ, 2002).

A metemoglobinemia, ou síndrome do bebe azul, acontece quando microrganismos no estômago convertem nitrato (NO_3^-) em nitrito (NO_2^-), os íons nitrito são absorvidos na corrente sanguínea e convertem as hemoglobinas e metemoglobinas, diminuindo sua capacidade de transportar oxigênio, como mostra a equação (2.1). Essa doença é

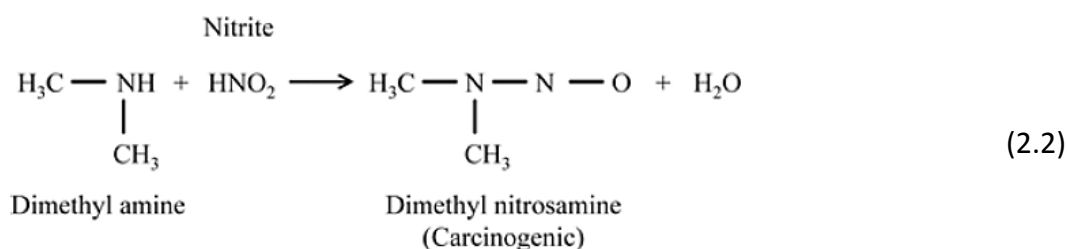
potencialmente fatal para crianças menores de 6 meses devido, principalmente, as condições mais alcalinas de seu sistema gastrointestinal.



Segundo Fan, Willhite e Book (1987), a maior susceptibilidade de crianças desenvolverem metemoglobinemia se deve a mais de um fator: a quantidade de água ingerida comparada ao peso total do corpo, a menor quantidade de hemoglobinas e a menor capacidade de secretar ácido gástrico, levando a um aumento do pH do sistema gastrointestinal, permitindo uma proliferação de bactérias e a conversão de nitrato a nitrito. Em adultos, o nitrato é rapidamente excretado pelos rins, assim ele é dificilmente convertido em nitrito.

Em adultos, porém, pesquisas alertam para um aumento no risco de certos tipos de câncer associado às elevadas concentrações de nitrato presente na água potável. Nitrato é convertido em nitrito que pode também reagir com aminas primárias formando álcool e gás nitrogênio ou reagir com aminas secundárias formando nitrosaminas (PENNINGTON, 1998), como mostra a equação 2.2. Esses compostos nitrosos são considerados mutagênicos e estudos comprovam seus efeitos carcinogênicos em um grande número de espécies animais (ALABURDA; NISHIHARA, 1998).

Alguns estudos (LEDOUX et al., 1988; PONT; RUBINO, 1979) também mostraram que índices elevados de nitrosaminas podem causar diabetes pela geração de radicais livres que danificam as β-células responsáveis pela produção de insulina no pâncreas.



Para o meio ambiente, a principal preocupação é a eutrofização, que é agravada pelas altas concentrações de nitrato na água. A eutrofização consiste no desenvolvimento das populações de fitoplâncton e causado pelo acúmulo de nutrientes. É um processo que, quando ocorre naturalmente, se desenvolve gradual e lentamente, porém atividades antropogênicas têm acelerado imensamente seu desenvolvimento. O resultado é o *crescimento anormal* de algas, como as cianobactérias que liberam toxinas causadoras de efeitos adversos a saúde. A eutrofização também é responsável pela diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na água devido ao grande e rápido aumento na quantidade de algas e, conseqüentemente, ao aumento da decomposição, levando a morte de milhares de peixes (BOAVIDA, 1990).

A Eutrofização aquática foi identificada pela Agência Ambiental Europeia como uma de suas dez prioridades (WOLFE; PATZ, 2002). Quando adicionado à água, o nitrato pode levar a um supercrescimento dos organismos aquáticos, que por sua vez, causam uma diminuição do oxigênio dissolvido na água. Os efeitos dessa diminuição podem, através dos seus efeitos na biota aquática, afetar os seres humanos.

2.1.4 Legislação

A preocupação com os efeitos da ingestão de água contaminada com nitrato a saúde foi levantada em 1945. Até 1984, as concentrações de nitrato na água aceitas pela OMS (Organização Mundial da Saúde) estavam entre 50 e 100 mg de nitrogênio/L. Em 1984, devido a incidência de metemoglobinemia infantil, a OMS reduziu os índices recomendados a 10 mg de N/L (GRAY, 2008).

A deterioração da qualidade das águas, principalmente das subterrâneas (aquíferos), juntamente com a crescente demanda de água potável, motivou estudos e ações visando a recuperação dessas águas.

2.2 Tecnologias de remoção de nitrato

Devido a sua alta solubilidade e estabilidade o nitrato é de difícil remoção pelos métodos tradicionais de tratamento de água, como coagulação e sedimentação, filtração e desinfecção (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997). As técnicas mais utilizadas para a remoção de nitrato são: troca iônica, desnitrificação química e biológica, osmose inversa, eletrodialise e sorção. A seguir serão apresentados breves resumos de cada uma dessas técnicas.

2.2.1 Troca iônica

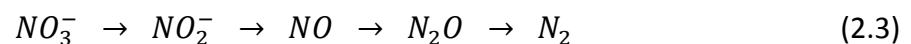
A troca iônica é um processo físico-químico que envolve o contato da água contaminada com uma resina de troca iônica, geralmente em leito fixo, onde ocorre a troca do ânion nitrato por outros ânions, geralmente bicarbonato ou cloreto. A desvantagem desse processo é a etapa de regeneração da resina. Quando esgotada, a resina é regenerada utilizando soluções concentradas de cloreto ou bicarbonato de sódio, gerando um efluente com altas concentrações de nitrato e cloreto/bicarbonato, onde a disposição final pode ser complicada, tanto financeiramente quanto ambientalmente (HOEK; KLAPWIJK, 1994; KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

Segundo Samatya et al. (2006) outro problema relacionado ao processo de troca iônica é a presença de ânions competitivos na solução a ser tratada. Muitas resinas têm maior afinidade com cloreto ou sulfato do que com nitrato. Águas contaminadas que contenham pelo menos um destes dois íons são de difícil tratamento por esse método. Segundo o autor, a remoção de nitrato pode diminuir até 30% quando na presença de cloreto e sulfato.

2.2.2 *Desnitrificação biológica*

Desnitrificação biológica é um processo mediado por microrganismos que utiliza nitrato como receptor de elétrons e carbono orgânico como doador de elétrons para obter energia necessária para o crescimento e manutenção destes microrganismos. Nesse processo, nitrito e óxidos nitrosos são produtos intermediários e nitrogênio gasoso é o produto final (SHRIMALI; SINGH, 2001).

É um processo muito específico e seletivo, onde nitrato é convertido em nitrogênio por microrganismos sem que haja alteração na concentração de outros íons. Bactérias desnitrificantes, em condições anaeróbias, convertem nitrato em nitrogênio gasoso através das seguintes etapas:



Esse processo tem limitações devido a possível contaminação da água com bactérias e metabólitos. Para evitar essa contaminação, após a desnitrificação, a água deve passar por processos de filtração e desinfecção, tornando o método caro e mais complexo. Além disso, é um processo lento, particularmente para efluentes industriais que contenham altas concentrações de nitrato (HISCOCK; LLOYD; LERNER, 1991).

Gómez, Gonzáles-López e Hontoria-García (2000) relataram que o processo de desnitrificação biológica requer controles de oxigênio, temperatura e pH, além de necessitar de uma fonte de carbono. Essas substâncias carbonáceas influenciam fortemente a taxa de desnitrificação. Sob condições anaeróbias, elas são geralmente oxidadas a dióxido de carbono pelas bactérias. Os autores, porém, observaram concentrações residuais de compostos carbonáceos no efluente tratado, o que é prejudicial à saúde humana.

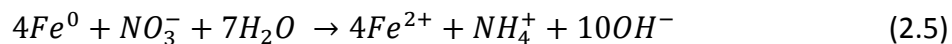
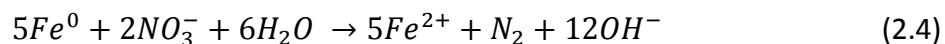
2.2.3 *Desnitrificação biológica + troca iônica*

Nesse processo, descrito por Hoek e Klapwijk (1994) o nitrato é removido por troca iônica e a regeneração da resina de troca iônica é feita em um reator de desnitrificação biológica. Esse método combinado é capaz de superar algumas desvantagens que os processos separados apresentam.

O uso desse sistema evita o contato direto do efluente com os microrganismos, o que descarta a necessidade de um pós-tratamento devido à contaminação bacteriológica. A regeneração da resina de troca iônica feita por desnitrificação biológica reduz em até 85% a quantidade de efluente gerado comparado com o processo convencional de regeneração (utilizando soluções concentradas de cloreto ou bicarbonato de sódio). O processo, porém, exige que um filtro seja colocado entre o reator biológico e a coluna de troca iônica e a resina deve passar por um processo de desinfecção antes de ser reutilizada (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

2.2.4 Desnitrificação química usando metais de valência zero

Os metais zero-valentes (Fe^0 , Al^0 , Mg^0), devido sua tendência de doar elétrons, têm a capacidade de degradar diversos químicos, incluindo ânions (FEOOH; ENSIE; SAMAD, 2014). Em soluções aquosas de pH ácido, Fe^0 pode converter nitrato em amônia e gás nitrogênio como mostram as equações abaixo:



Cheng et al. (1997) relatam que as maiores desvantagens do processo são a produção de amônia e a necessidade de um controle de pH. A produção de amônia é principalmente danosa, pois, quando combinada com cloro, forma cloraminas, um composto carcinogênico e danoso à saúde.

Murphy (1991) descreveu o processo utilizando pó de alumínio para reduzir nitrato em amônia, nitrogênio e nitrito. A redução de nitrato ocorreu somente na faixa de pH de 9 a 10,5, o que acarretou em uma dissolução do alumínio, e o principal produto gerado foi a amônia. Apesar das concentrações de alumínio dissolvido serem pequenas, ainda é um problema preocupante. Este fator juntamente com a necessidade de pós tratamento para a remoção da amônia tornam o método menos atrativo.

2.2.5 Osmose Inversa

Nesse processo a água contaminada passa através de uma membrana semipermeável que permite a passagem da água, mas retém o nitrato e outros íons dissolvidos. Essa remoção ocorre quando é aplicada uma pressão maior que a pressão osmótica dos componentes retidos (AHN; CHOO; PARK, 2008).

As membranas utilizadas são geralmente feitas de acetato de celulose, poliamidas e compósitos. Devido sua baixa seletividade, essas membranas geralmente reduzem também a quantidade de minerais presentes na água. Os maiores problemas associados à osmose inversa são: a baixa tolerância a variações de pH e a impossibilidade de tratar água que contenha matéria orgânica suspensa, partículas coloidais e outros contaminantes pois estes podem entupir ou degradar a membrana. Para acatar essas exigências, o efluente deve ser pré-tratado (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

O custo do processo, a sua dificuldade de operação e necessidade de pré tratamento são desvantagens consideráveis desse método. A baixa seletividade do processo só o torna viável economicamente se for necessário remover também outras substâncias (NICOLAI, 2001).

2.2.6 Eletrodialise

Na eletrodialise os íons são transferidos através de membranas de uma solução menos concentrada para uma mais concentrada devido ao emprego de um campo elétrico. Dois tipos de membrana, catiônica e aniônica, são colocadas em camadas alternadas entre dois eletrodos. Os ânions presentes na solução são retidos pelas membranas catiônicas e os

cátions pelas membranas aniônicas. Entre as membranas formam-se correntes diluídas e concentradas (RAUTENBACH et al., 1987).

Segundo Hell et al. (1998), os fatores que influenciam a remoção de nitrato por eletrodialise são: os íons dissolvidos na água, o tempo de residência do efluente nas membranas, a geometria e arranjo das membranas e a intensidade do campo elétrico aplicado no processo. Lacasa et al. (2012) compararam a remoção de nitrato utilizando ânodos de dois materiais diferentes e concluíram que este é um parâmetro decisivo para o processo.

Essa é uma técnica bastante seletiva onde somente os íons indesejados são removidos pelas membranas semipermeáveis. O processo, entretanto, requer água pressurizada e uma fonte de energia tornando-o mais complexo. Um pré-tratamento também é necessário, assim como no processo de osmose inversa, devido às restrições da membrana. Por estas razões é também considerado um processo mais caro e de difícil operação (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

2.2.7 Sorção

Sorção é o termo genérico que envolve os processos de adsorção e de absorção. Nesse processo ocorre a transferência de um ou mais constituintes da fase líquida ou gasosa para a superfície da fase sólida (adsorção) ou a penetração desses constituintes na fase sólida (absorção). Essa troca pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011). Esse processo será descrito com mais detalhes no item 2.3.

2.3 Adsorção

No passado, o processo de adsorção não era muito utilizado no tratamento e purificação de água contaminada, porém a demanda por uma água tratada de melhor qualidade levou a diversos estudos e a uma ampla utilização desse processo. A adsorção consiste no processo de concentração de um soluto, em fase líquida, na superfície de uma fase sólida, o sorvente. As moléculas do soluto são atraídas para os sítios ativos na superfície de um sólido sorvente por forças físicas (adsorção física) ou químicas (adsorção química) (LÉON, 2002). Pela adsorção torna-se possível remover substâncias solúveis de uma solução através das propriedades da superfície do sólido sorvente (OZTÜRK; BEKTAŞ, 2004).

Esse processo é amplamente utilizado no tratamento de água contaminada devido a sua versatilidade. Diversos estudos já comprovaram sua capacidade de remover ou minimizar diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos, entre eles: metais pesados (BABEL; KURNIAWAN, 2003), corantes (CRINI, 2006) e compostos fenólicos (AHMARUZZAMAN, 2008). Essa capacidade de remoção está vinculada, principalmente, a área superficial do sólido adsorvente.

Segundo Bhatnagar, Kumar e Sillanpää (2010), a adsorção, comparada aos outros métodos de remoção de nitrato, é mais atrativa para a remoção de nitrato em termos de

simplicidade de design, facilidade de operação e fatores econômicos, quando sorventes de baixo custo forem utilizados.

2.4 Sólidos sorventes

A técnica de adsorção já se provou capaz de remover diferentes tipos de ânions inorgânicos, como fluoreto (VISWANATHAN; MEENAKSHI, 2010), perclorato (PARETTE; CANNON, 2005), bromato (BAO et al., 1999) e nitrato, através do uso de diversos materiais adsorventes. A escolha do material adequado para a remoção de um determinado ânion é muito importante para obter-se boas taxas de remoção (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011).

Segundo Léon (2002), fatores relevantes na escolha do material são:

- (a) grau de processamento requerido.;
- (b) alta capacidade de sorção;
- (c) abundância;
- (d) baixo custo;
- (e) reutilização e descarte definitivo.

Os sólidos sorventes podem ser de origem natural ou sintética e todos eles têm em comum uma grande área superficial. A área superficial é a principal propriedade do material adsorvente pois a adsorção é um processo que ocorre na interface entre a solução e o material sólido (DELLA ROCCA; BELGIORNO; MERIÇ, 2007). Os sorventes podem ser utilizados apenas uma vez ou usados em ciclos, tornando a técnica atraente e diminuindo custos.

A procura por sólidos sorventes de baixo custo tem recebido bastante atenção. Cengeloglu et al. (2006) estudaram a utilização de lama vermelha, resíduo do processamento da bauxita para a produção de aço, como sólido sorvente para a remoção de nitrato. Os autores avaliaram a influência do pH, quantidade de adsorvente, tempo de contato e modificação do sólido sorvente no processo. O parâmetro de maior influência no processo foi a ativação da lama vermelha, sendo a taxa de remoção da ativada 3 vezes maior do que a não ativada.

Mizuta et al. (2004) utilizaram pó de carvão de bambu, proveniente do processamento do bambu mossô, na remoção de nitrato da água e avaliaram o efeito da temperatura no processo. Quanto menor a temperatura da solução a ser tratada, maior foi a remoção obtida.

Segundo Léon (2002), estudos mais aprofundados das características químicas e propriedades estruturais das bentonitas, argila altamente plástica e coloidal, vem despertando interesse crescente para sua utilização como material sorvente alternativo. O principal atrativo desses materiais é a possibilidade de serem modificados estruturalmente com o objetivo de aumentar sua capacidade de remover poluentes.

Hidrotalcitas são argilas aniônicas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que constituem uma classe importante de materiais inorgânicos com propriedades desejáveis para a remoção de poluentes aniônicos da água. Islam e Patel (2010) testaram Zn-Al-Cl LDH na remoção de nitrato. Os resultados obtidos foram bons e as condições de ótima remoção foram neutras, porém a presença de íons competitivos como carbonato, fosfato, cloreto e sulfato reduziram consideravelmente a adsorção de nitrato. O material apresentou também uma baixa capacidade de regeneração.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de estrutura porosa. Esses minerais naturais, e também suas formas modificadas, são amplamente utilizados como adsorventes em processos de purificação e separação. Zeólitas naturais, no entanto, tem pouca afinidade com nitrato devido sua superfície negativamente carregada. Seu uso é mais recomendado para a remoção de cátions, ou sua superfície deve ser modificada para que haja adsorção de ânions (AGHAIL; PAKIZEH; AHMADPOUR, 2013).

Sepiolita é um silicato argiloso composto principalmente de magnésio, responsável pela resistência mecânica, hidrogênio e oxigênio, que contribuem para a porosidade. Oztürk e Bektaş (2004) utilizaram sepiolita natural e ativada com HCl como adsorventes na remoção de nitrato da água. Não houve uma influência significativa do pH na taxa de remoção para nenhum dos dois adsorventes testados e a maior remoção foi a da sepiolita ativada.

2.5 Carvão ativado

Carvão ativado é um sódio preto, geralmente utilizado granulado ou em pó, e um material carbonáceo que possui uma porosidade altamente desenvolvida, grande área superficial, boa resistividade mecânica e estabilidade térmica. Essas propriedades dependem da matéria prima utilizada e do método usado na sua preparação. Dependendo do processo específico e da fonte de carbono, o carvão poderá ser classificado de acordo com sua densidade, dureza, entre outras características (BAŞAR, 2006).

Carvão ativado pode ser preparado a partir de diversas fontes de carbono (carvão mineral, madeira, rejeitos industriais, subprodutos agriculturáveis, entre outros) (LUA; YANG; GUO, 2004). Ao escolher o tipo de material, as características mais importantes para se levar em conta são: estrutura dos poros, tamanho da partícula e área superficial. Após selecionada a fonte de carbono, o carvão deve ser preparado. As preparações para o uso desse carvão podem ser feitas por métodos físicos ou químicos e, geralmente, incluem: desidratação, carbonização e ativação.

Adsorção por carvão ativado é um modo efetivo de redução de poluentes orgânicos, inorgânicos, odores, coloração e sabor de efluentes líquidos ou gasosos (BAŞAR, 2006). Carvão ativado é largamente utilizado na remoção de poluentes orgânicos em tratamentos de efluentes. Segundo Ota et al. (2013), para poluentes inorgânicos, porém, ainda há espaço para estudos e desenvolvimento de métodos para aumentar a capacidade de adsorção desse sólido.

Khani e Mirzaei (2008) compararam a capacidade de remoção de nitrato usando dois materiais diferentes: carvão ativado em pó e nanotubos de carbono. Os nanotubos

obtiveram melhor adsorção, porém esta decaía em pH abaixo de 5. O tempo necessário de contato do adsorvente com a solução para uma máxima remoção foi de 60 min.

Bhatnagar et al. (2008) modificaram carvão ativado granular comercial com solução de $ZnCl_2$. A temperatura ótima de ativação foi encontrada. Segundo os autores, abaixo dessa temperatura nem toda a matéria volátil era liberada durante a carbonização, desenvolvendo menos poros e assim perdendo parte da sua capacidade de absorção. Já em temperaturas maiores que a ótima, a remoção de nitrato também decaía, uma possível causa é o realinhamento da sua estrutura o que reduziria a área e o volume dos poros.

Mahmudov e Huang (2011) notaram uma adsorção competitiva entre nitrato e perclorato quando submetidos ao processo de sorção com carvão ativado. Isso sugere que ambos os íons têm a mesma preferência por sítios de adsorção.

Carvão ativado produzido a partir de rejeitos industriais e rurais com altos índices de carbono tem recebido bastante atenção. Demiral e Gündüzoğlu (2010) utilizaram o rejeito da produção de açúcar de beterraba para produzir carvão ativado. O rejeito foi ativado com uma solução de $ZnCl_2$ e então carbonizado. A razão rejeito/ $ZnCl_2$ utilizada e a temperatura de ativação tiveram seus efeitos do processo de produção analisados através de medidas da porosidade do sólido.

2.6 Rejeito do beneficiamento do carvão

As atividades envolvidas na extração e beneficiamento do carvão degradam o meio ambiente de diversas formas. O carvão extraído nas minas é enviado às usinas de beneficiamento e para cada tonelada de carvão ROM (Run of Mine) processado, são gerados cerca de 60% de resíduos sólidos. Esses rejeitos, constituídos basicamente de materiais carbonosos e minerais sem valor comercial, são depositados próximo as áreas de mineração. Na presença de água e oxigênio eles podem ser oxidados originando a drenagem ácida de mina, gerando risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Em 2000 foram gerados cerca de 4 milhões de toneladas de rejeitos do carvão beneficiado nas carboníferas brasileiras (NASCIMENTO et al., 2002).

Devido a crescente preocupação com questões ambientais, se faz necessário o estudo de aplicações para esses materiais visando o seu aproveitamento e minimizando seus impactos sobre o meio ambiente.

2.7 Modificação da superfície do carvão

Carvão, em seu estado natural, possui a superfície negativamente carregada, o que diminui sua afinidade com ânions devido as forças atrativas. Visando melhorar a capacidade de adsorção dos sólidos sorventes, muitos estudos têm focado na modificação química e/ou física das suas características superficiais. Os métodos químicos envolvem: protonação, impregnação com metais ou óxidos metálicos, enxerto de grupos amina e modificação orgânica de aluminossilicatos. O método físico envolve basicamente tratamentos térmicos, responsáveis por aumentar a área superficial e a porosidade e também remover material volátil, expondo os grupos funcionais da superfície (LOGANATHAN; VIGNESWARAN; KANDASAMY, 2013).

A possibilidade de modificar suas propriedades físicas e químicas através de tratamentos podem levar a um aumento da seletividade desse material pelo soluto a ser adsorvido (RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN; GIRALDO; MORENO-PIRAJÁN, 2013). Para a remoção de nitrato, as modificações químicas são eficazes, pois aumentam as cargas positivas na superfície e alteram os grupos funcionais da superfície por outros que possuem maior afinidade com o nitrato.

Segundo Loganathan, Vigneswaran e Kandasamy (2013), o método de protonação envolve o tratamento do adsorvente com ácido, aumentando a densidade de cargas positivas na superfície do sólido que irão absorver um maior número de ânions nitrato por atração eletrostática. A impregnação com metais ou óxidos metálicos tem um efeito similar, a maioria dos metais são facilmente adsorvidos nos sólidos sorventes, assim as cargas dos íons metálicos adsorvidos atraem os ânions nitrato.

Ota et al. (2013) estudaram o tratamento do carvão ativado utilizando oxidação e tratamento térmico com o objetivo de modificar a superfície do carvão para uma melhor remoção de nitrato. Os autores realizaram experimentos expondo o carvão ativado a altas temperaturas, lavagens com ácido fluorídrico concentrado e ativação com dióxido de carbono, modificando assim suas propriedades estruturais e superficiais.

Bhatnagar et al. (2008) modificaram o carvão ativado granular comercial com solução de $ZnCl_2$. A remoção do poluente pelo carvão modificado foi 5 vezes maior do que pelo não modificado. Esse aumento de adsorção foi atribuído a um aumento da microporosidade e formação de oxido de zinco nos macroporos.

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo aborda os materiais utilizados e a metodologia empregada no trabalho, com detalhamento dos procedimentos experimentais de modificação dos adsorvente e sorção para remoção do nitrato.

3.1 Materiais

3.1.1 Sólidos sorventes

Foram utilizados dois sólidos sorventes na realização dos testes de sorção. O carvão ativado granular comercial, com granulometria entre 1 e 2 mm, fornecido pela Dinâmica. O rejeito do beneficiamento do carvão foi obtido de uma usina localizada em Candiota (RS).

Na Figura 3.1 está demonstrado um fluxograma simplificado das etapas do beneficiamento do carvão. Circulado em vermelho está o rejeito que foi utilizado nesse trabalho como sólido sorvente para remoção de nitrato da água. Ele possui 84% de cinzas e 6,5% de enxofre.

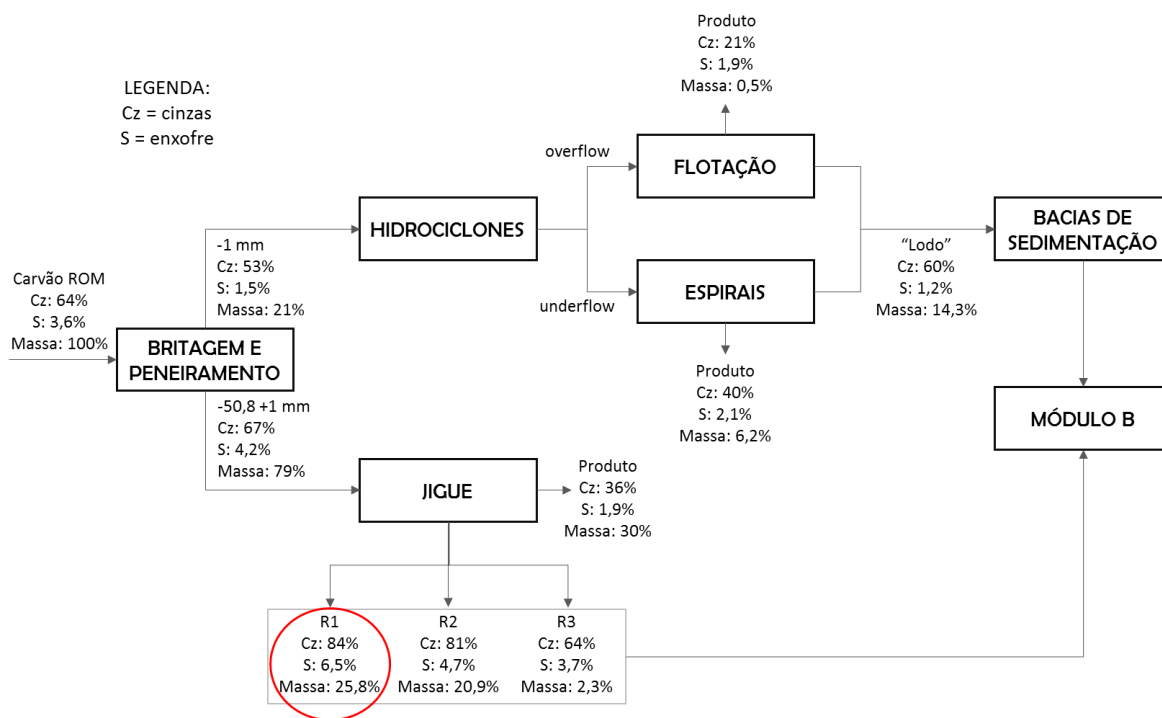


Figura 3.1: Fluxograma simplificado do beneficiamento do carvão, destaque para o rejeito do beneficiamento utilizado no processo (R1).

3.1.2 Reagentes utilizados

CaCl₂ P.A. Dihidratado (Vetec), KOH (Quimex) e NaOH (Quimex) foram os reagentes utilizados na modificação da superfície do carvão ativado e do rejeito de carvão. O reagente utilizado na preparação das soluções sintéticas de nitrato foi NaNO₃ P.A. (Dinâmica). As soluções para ajuste do pH foram preparadas com NaOH (Quimex), HCl (Fmaia) e água destilada.

3.1.3 Filtro

Foram utilizados filtros qualitativos com diâmetro de 12,5 cm da marca Quanty para a filtragem da solução após os ensaios de sorção.

3.1.4 Equipamentos

Agitador de Wagner, modelo MA160BP marca Marconi, para realização dos ensaios de sorção. Agitador Jar Teste, marca Quimis, para os ensaios de modificação do carvão ativado comercial. Balança semi-analítica OHAUS, modelo Adventurer. Medidor de pH Ohaus, modelo Starter3100. Agitador mecânico Fisaton. Bomba de vácuo Alpax. Para a análise de nitrato, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesis 10S UV-VS no comprimento de onda de 200 nm.

3.2 Métodos

Os parâmetros dos ensaios de sorção e modificação foram definidos com base no trabalho de Haro (2011).

3.2.1 Preparação da solução sintética de nitrato

Foi preparada uma solução mãe com concentração 100 mg/L de NO₃⁻. A partir desta, foram obtidas as soluções de 10 e 20 mg/L para a realização dos ensaios.

3.2.2 Modificação química do rejeito do carvão

Foram preparados 1000 mL de uma solução de 4000 mg/L de CaCl₂, NaOH e KOH. Foram pesados 4 g do rejeito de carvão que foi adicionado à solução. A mistura foi agitada em Jar test durante 30 min. A solução foi filtrada, por filtração a vácuo, e o carvão retido pelo filtro foi submetido à secagem por 24 horas, em temperatura ambiente (≈25°C).

3.2.3 Modificação química do carvão ativado granular comercial

Foram preparados 1000 mL de uma solução de 4000 mg/L de CaCl₂. Após, foram adicionados a essa solução 10 g do carvão granular ativado comercial e os parâmetros a serem estudados foram aplicados (tempo de modificação e volume da solução de CaCl₂). Depois a solução foi filtrada, por filtração a vácuo, e o carvão retido pelo filtro foi submetido à secagem por 24 horas, em temperatura ambiente (≈25°C).

3.2.4 Ensaios de sorção para o rejeito de carvão

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos schott de vidro de 250 mL com 100 ou 200 mL de solução de nitrato de concentração 20 mg/L. A solução foi preparada a partir

da diluição da solução mãe de nitrato e seu pH foi ajustado (2, 4, 6, 8 ou 10). Para cada ensaio, o rejeito de carvão (0,5 ou 1 g) foi adicionado à solução e o tempo de agitação foi de 30 ou 60 min. A solução foi então filtrada e sua concentração de nitrato analisada.

3.2.5 Ensaios de sorção para o carvão ativado comercial

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos schott de vidro de 250 mL com 200 ml de solução de nitrato com concentração de 10 mg/L. A solução foi preparada a partir da diluição da solução mãe de nitrato e seu pH foi ajustado para 6. Para cada ensaio, 3,5 g do carvão ativado modificado foram adicionados à solução e o tempo de agitação foi de 30 min. A solução foi então filtrada e sua concentração de nitrato analisada em espectrofotômetro.

3.2.6 Determinação de íons nitrato

A concentração de íons nitrato (NO_3^-) foi determinada pelo método de espectrofotometria na região do ultravioleta com comprimento de onda de 200 nm. Foi obtida uma curva de calibração do equipamento utilizando-se soluções com diferentes concentrações de nitrato como mostra a figura 3.2.

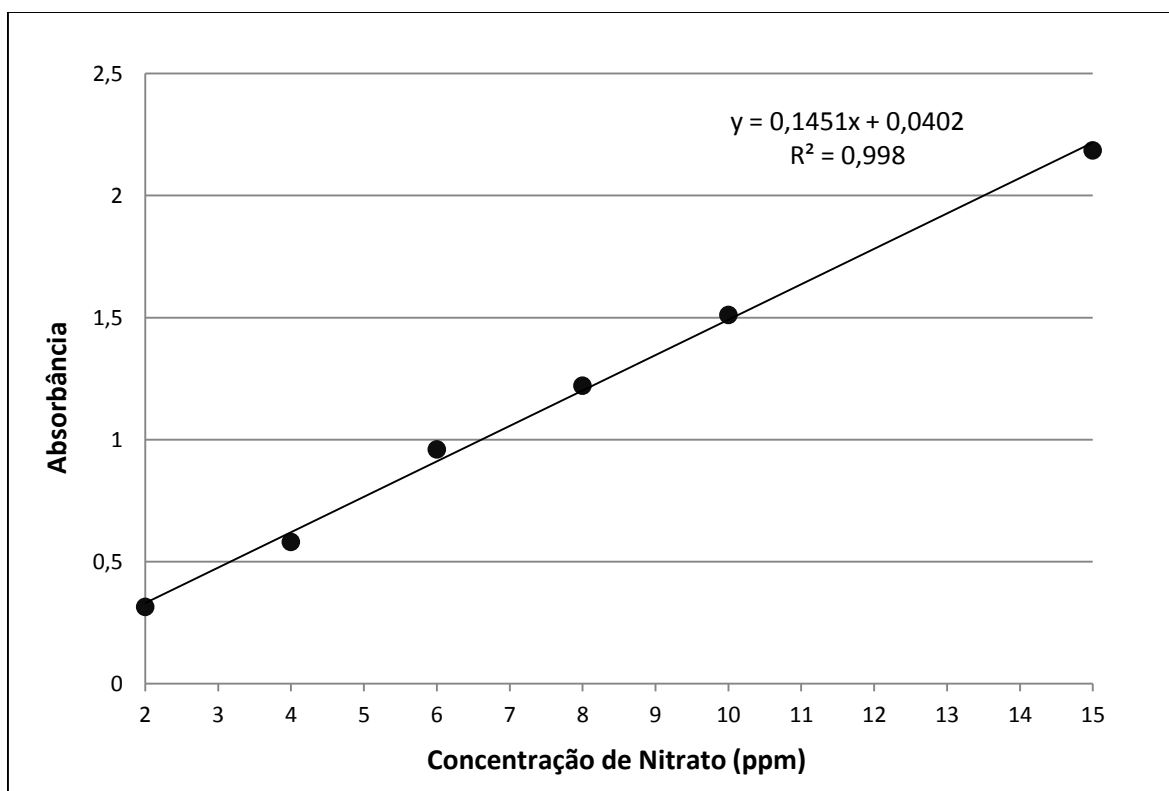


Figura 3.2: Curva de calibração do espectrofotômetro.

As concentrações de nitrato dos ensaios de sorção foram calculadas com base na equação da reta encontrada no gráfico da Figura 3.2.

$$Y = 0,1451x + 0,0402 \quad (3.1)$$

A Equação (3.1) é a equação da reta obtida pela curva de calibração.

A Equação (3.2) foi utilizada para calcular as concentrações iniciais e finais dos ensaios de sorção. Onde A é a absorbância medida no espectrofotômetro.

$$C = (A - 0,0402) / 0,1451 \quad (3.2)$$

A remoção do nitrato foi analisada através da diferença entre a concentração de nitrato da solução inicial calculadas pela Equação (3.2). A porcentagem de remoção de nitrato foi calculada pela Equação (3.3).

$$Remoção (\%) = \left(\frac{c_i - c_f}{c_f} \right) * 100 \quad (3.3)$$

Onde: c_i é a concentração inicial de nitrato na solução e c_f é a concentração de nitrato final na solução, após o processo de sorção.

4 Resultados e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados referentes os experimentos realizados utilizando os dois sólidos sorventes. O item (4.1) apresenta os resultados da remoção de nitrato da água pelos ensaios de sorção utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente. No item (4.2) estão apresentados os resultados da modificação do carvão ativado granular comercial na remoção de nitrato. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

4.1 Rejeito do Beneficiamento do Carvão

4.1.1 Estudo da variação de pH e do tempo de contato na remoção de NO_3^-

Primeiramente foi avaliado o efeito da variação do pH da solução, usada no processo de sorção, na remoção do íon nitrato.

Os ensaios de sorção foram realizados com tempo de agitação de 30 min utilizando 0,5 g do rejeito de carvão em 100 mL de solução de 20 mg/L de nitrato em diferentes pHs. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.1.

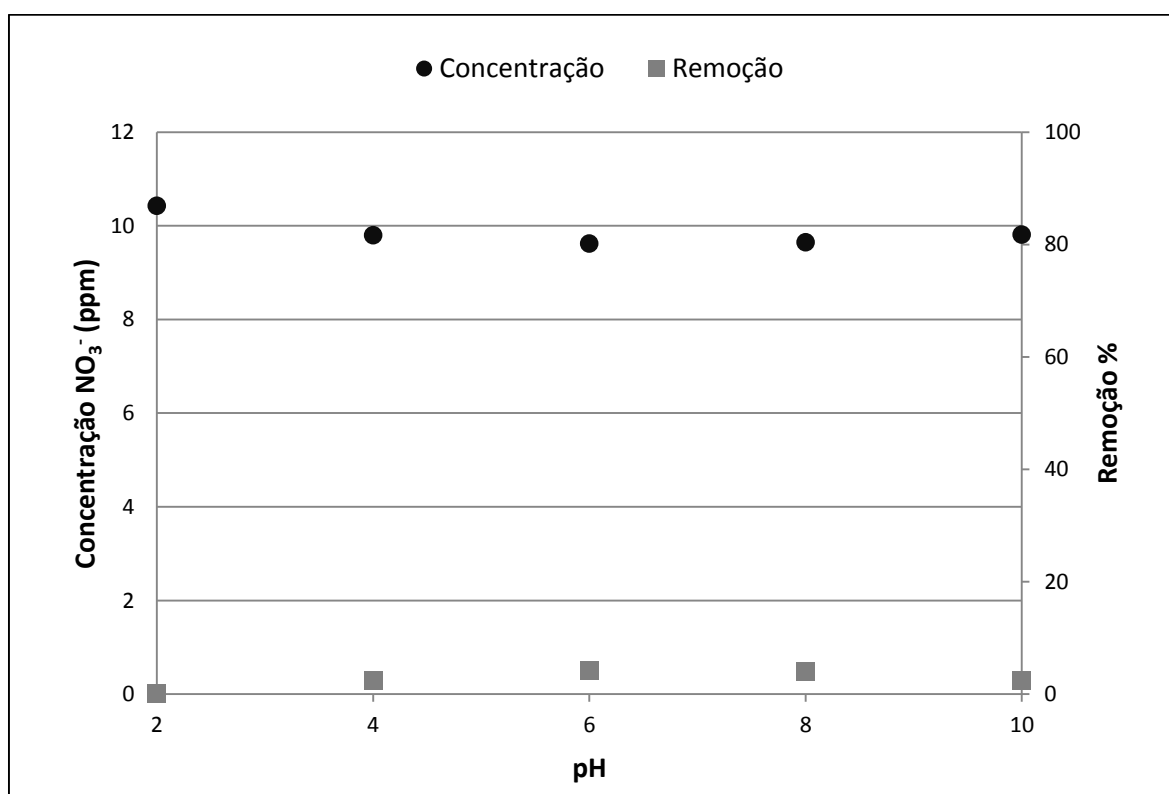


Figura 4.1: Efeito da variação do pH da solução na remoção de nitrato pelo processo de sorção.

De acordo com a Figura 4.1, é possível verificar que a remoção de nitrato foi praticamente nula em todos os pHs testados.

Após os ensaios de variação do pH, foi avaliado o efeito do tempo de contato na remoção de nitrato. Foram realizados ensaios com tempos de 30 e 60 min. As condições utilizadas foram: 1 g do rejeito de carvão em 200 ml de solução de 20 ppm de nitrato de pH 7. Após a sorção, verificou-se que com 30 min de ensaio não houve remoção do nitrato.

Para o tempo de 60 min de ensaio a solução ficou muito turva mesmo após a filtração a vácuo. Para tentar remover a turbidez foi feito um teste onde adicionou-se floculante a solução, porém ela não diminuiu. Assim, não foi possível medir a concentração de nitrato pois a turbidez interferiu nas medidas do espectrofotômetro.

Para que fosse possível a leitura no espectrofotômetro, foi realizado um teste onde adicionou-se 1 g do rejeito de carvão a 200 ml de água e agitou-se a mistura por 60 min. A solução obtida foi então utilizada como branco no espectrofotômetro. Dessa forma, foi possível verificar que também não houve remoção do nitrato em 60 min de remoção.

Assim, foi possível constatar que o rejeito do beneficiamento do carvão em seu estado natural não é eficiente como adsorvente na remoção de íons nitrato da água.

4.1.2 Modificação da superfície do rejeito de carvão

Para tentar melhorar a remoção de nitrato pelo rejeito do carvão foram realizados ensaios para modificar a sua estrutura. Como foi explicitado no capítulo 2, modificações na superfície de sólidos sorventes podem ser realizadas para aumentar a afinidade com um íon específico que se deseja remover.

Foram realizados três ensaios para avaliar a influência da modificação da superfície do rejeito de carvão na remoção de nitrato. O rejeito foi modificado com soluções de 4000 ppm de três reagentes químicos diferentes: CaCl_2 , KOH e NaOH.

As condições dos ensaios de modificação foram: 4 g do rejeito de carvão em 100 ml de solução de 4000 ppm do reagente, com tempo de agitação de 30 min. Após secos, os rejeitos de carvão foram submetidos aos ensaios de sorção. As condições dos ensaios de sorção foram: 1 g do rejeito do carvão modificado em 100 ml de solução de 20 ppm de nitrato com tempo de sorção de 30 min. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.2.

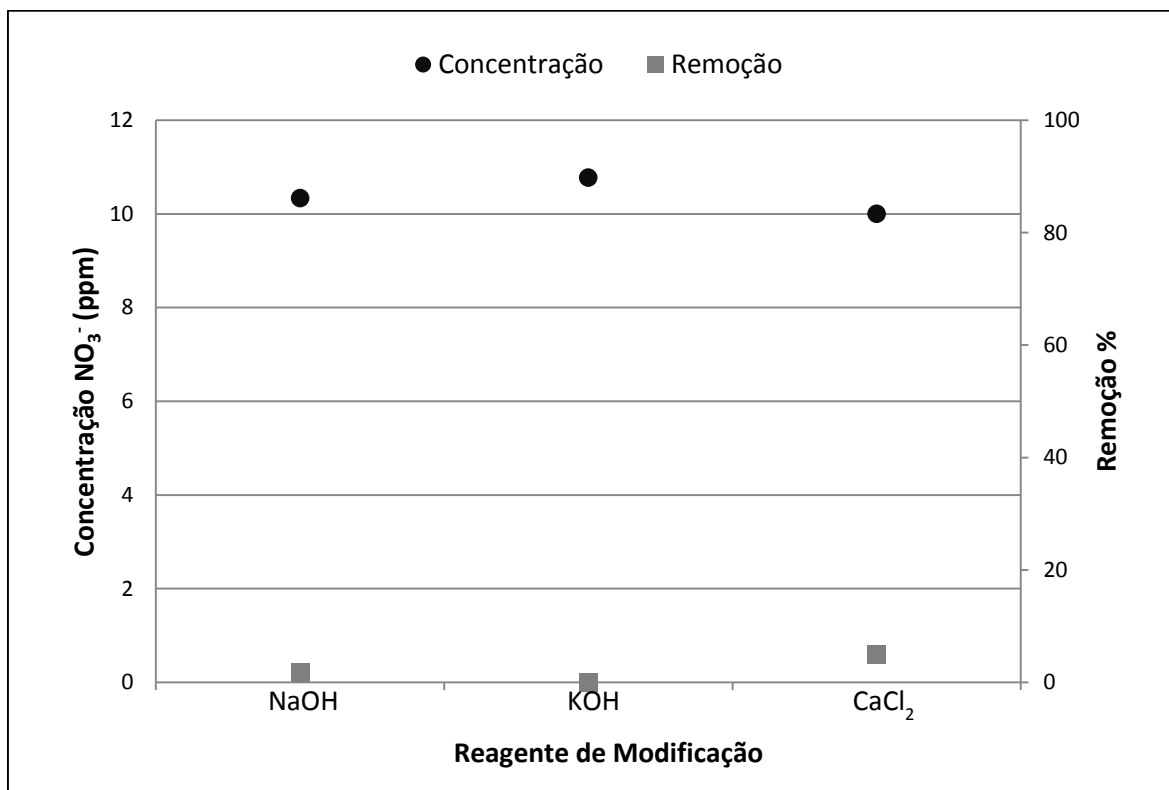


Figura 4.2: Efeito da modificação do rejeito do carvão com diferentes reagentes na remoção de nitrato.

A Figura 4.2 mostra que mesmo modificando a superfície do rejeito do carvão, esse não removeu o íon nitrato. O rejeito do beneficiamento do carvão foi considerado um material não apropriado para esse processo.

Esse resultado pode ser explicado devido presença de grande quantidade de cinzas no rejeito de carvão, como mostra a Figura 3.1. Segundo Moreno-Castilla (2004), um alto teor de cinzas no carvão é geralmente prejudicial à adsorção pois pode adsorver preferencialmente a água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção de nitrato.

4.2 Resultados da Melhoria no Processo de Modificação do Carvão Ativado

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente nos ensaios de sorção utilizando o carvão ativado granular comercial modificado como adsorvente. O objetivo foi avaliar os efeitos das condições de modificação do carvão ativado na remoção de nitrato.

Como base para o estudo foi utilizado o trabalho de conclusão de curso de Haro (2011) que realizou experimentos utilizando diferentes reagentes químicos para a modificação de carvão ativado granular comercial e avaliou sua influência na remoção de nitrato da água pelo processo de sorção. Segundo a autora, o carvão ativado modificado com CaCl₂ obteve a melhor remoção de nitrato. As condições de modificação do adsorvente, no entanto, não foram estudadas. As condições de modificação utilizadas por Haro (2011) foram: 10 g do

carvão ativado comercial em 1000 ml de solução de 4000 ppm de CaCl_2 com tempo de contato entre carvão e solução de 60 min.

Com o objetivo de melhorar o processo, foram variados o tempo de contato e o volume de solução utilizado. Os resultados experimentais dessas alterações no processo de modificação encontram-se a seguir.

4.2.1 Variação no tempo de modificação do carvão ativado

Foi avaliado o efeito do tempo de modificação do carvão ativado na remoção de nitrato. A modificação foi realizada utilizando 10 g do carvão ativado em 1000 ml de solução de 4000 ppm de CaCl_2 e o tempo de agitação foi variado.

As condições ótimas para os ensaios de sorção, também descritas por Haro (2011) foram: 3,5g do carvão ativado modificado em 200ml de solução de 10 ppm de nitrato, pH 6 e tempo de ensaio de 30min.

Os resultados do efeito do tempo de modificação do carvão ativado na remoção de NO_3^- estão apresentados na figura 4.3.

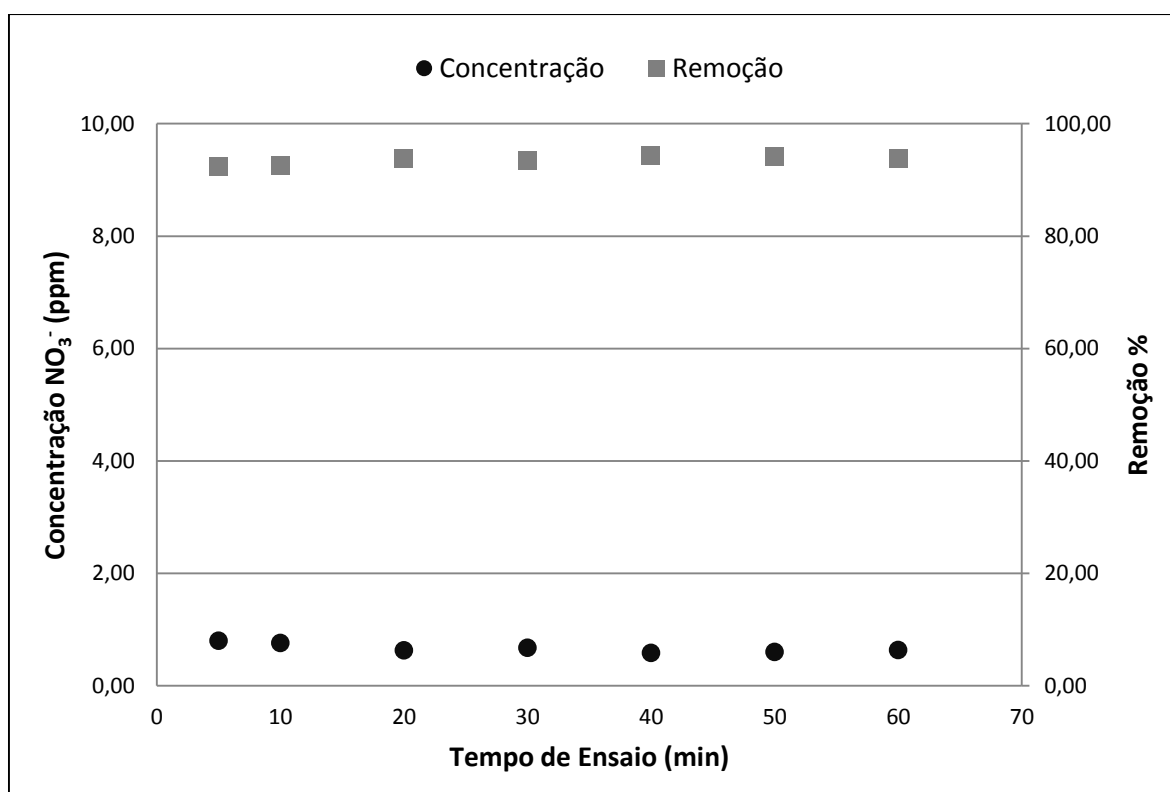


Figura 4.3: Efeito da variação no tempo de modificação do carvão ativado na remoção de nitrato.

A Figura 4.3 mostra que o tempo de contato entre o carvão e a solução não possui grande influência na remoção de nitrato. Devido ao fato dos índices de remoção serem muito parecidos, optou-se por utilizar um tempo de modificação de 5 min. A remoção de nitrato obtida utilizando-se um tempo de 5 min de modificação foi 92,4%. A remoção obtida por Haro (2011) utilizando um tempo de 60 min foi 84%. Ao comparar os dois resultados podemos ver que houve uma melhoria no processo onde o tempo foi reduzido, utilizando-se assim menos energia, diminuindo os custos do processo.

4.2.2 Variação no volume da solução utilizada para a modificação do carvão ativado

Foi avaliado o efeito do volume de solução de CaCl_2 utilizada na modificação do carvão. As condições de modificação foram: 10 g de carvão ativado em soluções de 4000 ppm de CaCl_2 , com diferentes volumes, e tempo de agitação de 5 min. As condições dos ensaios de sorção foram as mesmas utilizadas anteriormente.

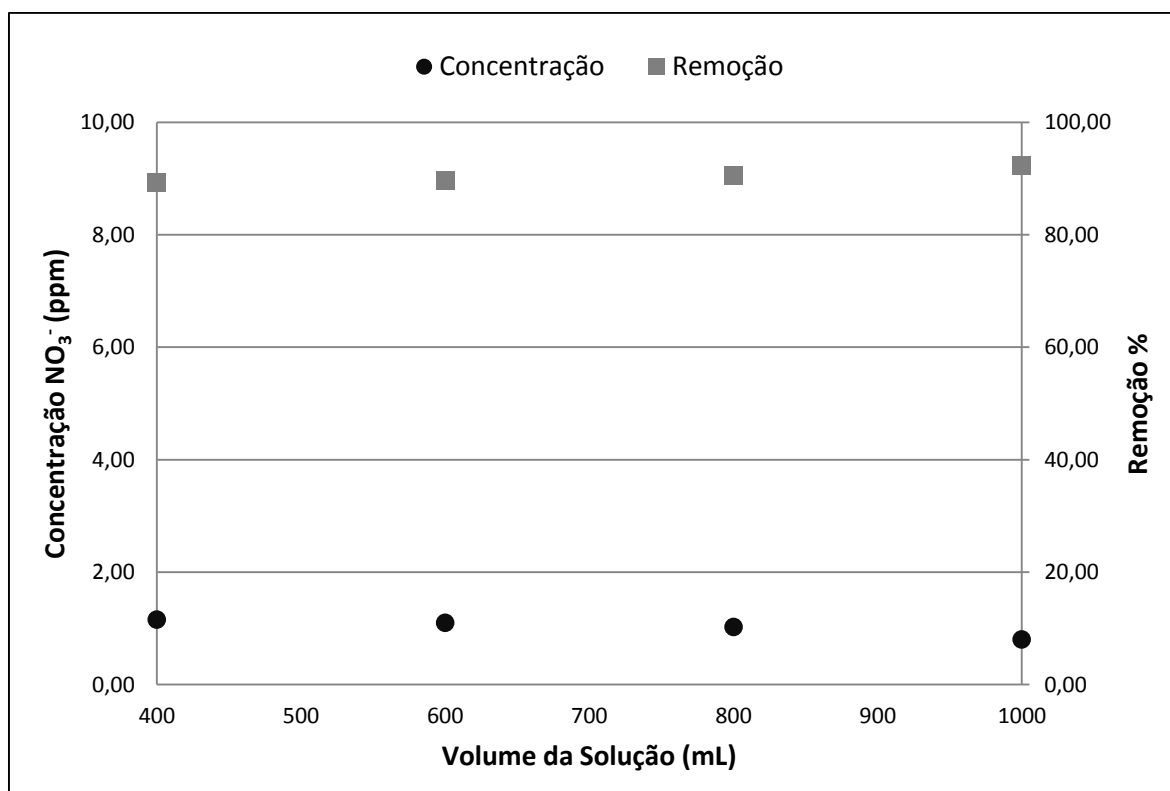


Figura 4.4: Efeito da variação do volume da solução utilizada na modificação do carvão ativado na remoção de nitrato.

De acordo com a Figura 4.4 as taxas de remoção para os volumes de 400, 600, 800 e 1000 ml foram 89,9, 89,6, 90,1 e 92,4 respectivamente. Mesmo a remoção com 1000 ml sendo a maior, a pequena diferença para a remoção com 400 ml não justifica a utilização de um volume maior de solução de CaCl_2 na modificação do carvão ativado.

24 Estudo do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão e melhoria do processo de modificação do carvão ativado comercial para remoção de íons nitrato

A remoção de nitrato obtida por Haro (2011) utilizando 1000 ml de solução e 60 min foi de 84%. Ao comparar esse resultado com os 89,9% de remoção obtidos utilizando 400 ml de solução e 5 min verifica-se que houveram melhorias significativas no processo. A redução do volume de solução utilizada não só reduz os impactos ambientais ao utilizar menos água, mas também reduz os custos do processo e a quantidade de efluente gerado para descarte.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi avaliada, através de experimentos, a eficiência de remoção de nitrato da água pelo processo de adsorção utilizando o rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente e também melhorias no processo de modificação do carvão ativado comercial proposto por Haro (2011).

Nos ensaios de sorção utilizando rejeito do carvão, foram variados o pH da solução e o tempo de contato. O sólido sorvente também foi modificado com três reagentes químicos diferentes. A remoção de nitrato foi praticamente nula, independente das condições do processo. Uma possível justificativa para essa baixa remoção é o alto teor de cinzas presente no rejeito de carvão utilizado.

Os experimentos utilizando carvão ativado modificado obtiveram ótimos resultados. As condições de modificação foram melhoradas, o tempo de contato passou de 60 (HARO, 2011) para 5 min e o volume de solução utilizada foi reduzido de 1000 ml (HARO, 2011) para 400 ml. Essa melhoria do processo possibilitou reduções na energia utilizada para a agitação, no volume de efluente gerado pela modificação, nos custos do processo e, conseqüentemente, nos impactos ambientais.

A remoção de nitrato obtida utilizando-se 5 min de modificação e 400 ml de solução foi de 89,2%. Este resultado mostra que o processo de sorção utilizando carvão ativado modificado representa uma boa possibilidade para tratamento de águas contaminadas com nitrato.

As sugestões para trabalhos futuros são:

- utilizar o rejeito do carvão para experimentos de remoção de outros poluentes, como corantes, por exemplo, pois sua adsorção não é tão afetada pelo teor de cinzas do sólido sorvente;
- estudar a remoção de nitrato utilizando outro rejeito do beneficiamento do carvão com menor teor de cinzas, R2 ou R3, como mostra a Figura 3.1;
- avaliar a aplicação do processo de sorção com carvão ativado modificado para soluções contendo nitrato juntamente com outros íons para estudar possíveis competições entre eles;
- avaliar a aplicação do processo de sorção com carvão ativado modificado para efluentes reais.

6 Referências

AGHAIL, M. D.; PAKIZEH, M.; AHMADPOUR, A. Synthesis and characterization of modified UZM-5 as adsorbent for nitrate removal from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 24–32, 2013.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1, p. 48–67, 2008.

AHN, J. H.; CHOO, K. H.; PARK, H. S. Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: Effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal. **Journal of Membrane Science**, v. 310, n. 1-2, p. 296–302, 2008.

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Rev. de Saúde Pública**, v. 32, n. 2, p. 160–165, 1998.

ALMASRI, M. N. Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 27, n. 3, p. 220–242, 2007.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1, p. 219–243, 2003.

BAO, M.; GRIFFINI, O.; SANTIANNI, D.; BARBIERI, K.; BURRINI, D.; PANTANI, F. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. **Water Research**, v. 33, n. 13, p. 2959–2970, 1999.

BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 232–241, 2006.

BHATNAGAR, A.; JI, M.; CHOI, Y. H.; JUNG, W.; LEE, S. H.; KIM, S. J.; KANG, J. W. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 4, p. 886–907, 2008.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 317–323, 2010.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 493–504, 2011.

BOAVIDA, M. J. L. Problemas de qualidade da água: eutroficação e poluição. **Biologias**, p. 9, 1990.

BUROW, K. R.; NOLAN, B.T.; RUPERT, M.G.; DUBROVSKY, N.M. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 4988–4997, 2010.

CENGELOGLU, Y.; TOR, A.; ERSOZ, M.; ARSLAN, G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. **Separation and Purification Technology**, v. 51, n. 3, p. 374–378, 2006.

CHENG, I. F.; MUFTIKIAN, R.; FERNANDO, Q.; KORTE, N. Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2689–2695, 1997.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DELLA ROCCA, C.; BELGIORNO, V.; MERIÇ, S. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. **Desalination**, v. 204, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 46–62, 2007.

DEMIRAL, H.; GÜNDÜZOĞLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1675–1680, 2010.

ERISMAN, J. W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M.S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 1, p. 140–149, 2007.

FAN, A M.; WILLHITE, C. C.; BOOK, S. A. Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, v. 7, n. 2, p. 135–148, 1987.

FEOOH, S.; ENSIE, B.; SAMAD, S. Removal of nitrate from drinking water using nano. **Des**, v. 347, p. 1–9, 2014.

FIXEN, P. E.; WEST, F. B. Nitrogen fertilizers: meeting contemporary challenges. **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 169–176, 2002.

GALLOWAY, J. N.; COWLING, E. B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 64–71, 2002.

GÓMEZ, M. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.; HONTORIA-GARCÍA, E. Influence of carbon source on nitrate removal of contaminated groundwater in a denitrifying submerged filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 69–80, 2000.

GRAY, N. F. Drinking water quality: problems and solutions. **Cambridge University Press**, 2008.

HARO, N. K. Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente. **Trabalho de conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química**, 2011.

HELL, F.; LAHNSTEINER, J.; FRISCHHERZ, H.; BAUMGARTNER, G. Experience with full-scale electrodialysis for nitrate and hardness removal. **Desalination**, v. 117, n. 1-3, p. 173–180, 1998.

HISCOCK, K. M.; LLOYD, J. W.; LERNER, D. N. Review of natural and artificial denitrification of groundwater. **Water Research**, v. 25, n. 9, p. 1099–1111, 1991.

HOEK, J. P.; KLAPWIJK, A. Nitrate removal from ground water. **Membrane Technology**, v. 1994, n. 47, p. 11, 1994.

ISLAM, M.; PATEL, R. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency. **Desalination**, v. 256, n. 1-3, p. 120–128, 2010.

JALALI, M. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 110, n. 3-4, p. 210–218, 2005.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Nitrate Removal From Drinking Water—Review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 4, p. 371–380, 1997.

KHANI, A.; MIRZAEI, M. Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes. In: **2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry, Russia**, p. 14–19, 2008.

LACASA, E.; CANIZARES, P.; LLANOS, J.; RODRIGO, M. Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213-214, n. 3, p. 478–484, 2012.

LEDOUX S.P., HALL C.R., FORBES P.M., P.; N.J., W. G. L. Mechanisms of nicotinamide and thymidine protection from alloxan and streptozocin toxicity. **Diabetes** **37**, p. 1015–19, 1988.

LÉON, T. D.; BIONEL, A. Modificação estrutural de bentonitas nacionais: caracterização e estudos de adsorção. **Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais**, 2002.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents--a review. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 363–74, 2013.

LUA, A. C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 279–287, 2004.

MAHMUDOVIĆ, R.; HUANG, C. P. Selective adsorption of oxyanions on activated carbon exemplified by Filtrasorb 400 (F400). **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 3, p. 294–300, 2011.

MIZUTA, K.; MATSUMOTO, T.; HATATE, Y.; NISHIHARA, K.; NAKANISHI, T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **Bioresource Technology**, v. 95, n. 3, p. 255–257, 2004.

- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.
- MURPHY, A. P. Chemical removal of nitrate from water. **Nature**, v. 350, p. 223–225, 1991.
- NASCIMENTO, F. M. F.; MENDONÇA, R. M. G.; MACÊDO, M. I. F.; SOARES, P. S. M. Impactos Ambientais nos Recursos Hídricos da Exploração de Carvão em Santa Catarina. **Resumos do I Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto & II Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea**, Belo Horizonte, Brasi. 2002.
- NICOLAI G. Avaliação das Concentrações de Nitrato na Água Subterrânea do Município de Chapecó - SC. **Tese de Metrado na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina**, n. 048, p. 88040–88040, 2001.
- OTA, K.; AMANO, Y.; AIKAWA, M.; MACHIDA, M. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs) - Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 838–842, 2013.
- OZTÜRK, N.; BEKTAŞ, T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. **Journal of hazardous materials**, v. 112, n. 1-2, p. 155–162, 2004.
- PARETTE, R.; CANNON, F. The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants. **Water Research**, v. 39, n. 16, p. 4020–4028, 2005.
- PENNINGTON, J. A. T. Dietary exposure models for nitrates and nitrites. **Food Control**, v. 9, n. 6, p. 385–395, 1998.
- PONT A., RUBINO J.M., B. D. Diabetes mellitus and neuropathy following Vacor ingestion in man. **Arch Intern Med** **139**, p. 185–187, 1979.
- RAUTENBACH, R.; KOPP, W.; VAN OPBERGEN, G.; HELLEKES, R. Nitrate reduction of well water by reverse osmosis and electrodialysis - studies on plant performance and costs. **Desalination**, v. 65, p. 241–258, 1987.
- RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Modified surface chemistry of activated carbons. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 245–251, 2013.
- SAMATYA, S.; KABAY, N.; YUKSEL, U.; ARDA, M.; YUKSEL, M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 11, p. 1206–1214, 2006.
- SHRIMALI, M.; SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 112, n. 3, p. 351–359, 2001.
- STREBEL, O.; DUYNISVELD, W. H. M.; BÖTTCHER, J. Nitrate pollution of groundwater in western Europe. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 26, n. 3-4, p. 189–214, 1989.

THORBURN, P. J.; BIGGS, J. S.; WEIER, K. L.; KEATING, B. A. Nitrate in groundwaters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 94, n. 1, p. 49–58, 2003.

VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 4, 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, n. 3, p. 737–750, 1997.

WOLFE, A. H.; PATZ, J. A. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 120–125, 2002.

ZANELLA, O. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂ : estudo de ciclos de sorção/regeneração. 2012. **Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.** 2012.

ZHANG, W. L.; TIAN, Z. X.; ZHANG, N.; LI, X. Q. Nitrate pollution of groundwater in northern China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 59, n. 3, p. 223–231, 1996.