

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

UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE CARVÃO MINERAL MODIFICADO COM HDTMA-Br
COMO SÓLIDO SORVENTE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM NITRATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JÚLIA CAROLINA ILLI

PORTO ALEGRE

2016

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

UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE CARVÃO MINERAL MODIFICADO COM HDTMA-Br
COMO SÓLIDO SORVENTE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS
COM NITRATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JÚLIA CAROLINA ILLI

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

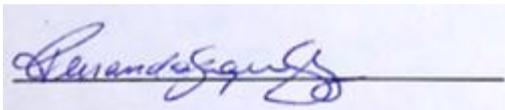
PORTO ALEGRE

2016

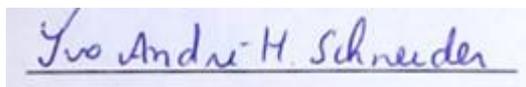
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HDTMA-Br como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato, elaborada por Júlia Carolina Illi, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

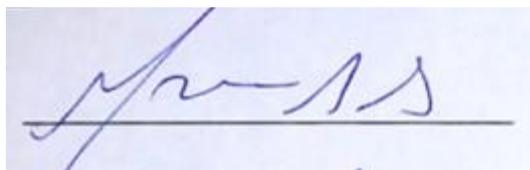
Comissão Examinadora:



Dr^a. Fernanda Siqueira Souza



Prof. Dr. Ivo Homrich Schneider



Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais Cláudio e Inês, pelos ensinamentos de valores baseados no respeito, solidariedade, responsabilidade e também pelo apoio incondicional nos momentos mais difíceis, suas valiosas contribuições e suporte nos momentos de maior angústia.

A todos os meus familiares que me incentivaram e contribuíram para que eu concluísse mais esta etapa de minha vida acadêmica.

Ao meu namorado pelo amor, companheirismo, compreensão e pelo absoluto apoio.

À minha orientadora Liliana pelo incentivo, pela oportunidade de conhecer uma nova área científica, pela dedicação, pelas orientações, pelas sugestões e por me aceitar de coração aberto!

Ao professor Nilson que conseguiu auxílio financeiro de projeto para compra de reagentes.

Aos meus amigos pela amizade, pelos momentos de descontração e por sempre torcerem por mim.

Agradeço ainda a toda equipe do LASOP por me acolherem e me ensinarem os procedimentos de adsorção.

Enfim, agradeço a todos os envolvidos. Muito obrigada por serem minha base!

RESUMO

Entre as principais fontes de contaminação de águas superficiais e subterrâneas encontra-se o lançamento de despejos industriais e de esgoto doméstico sem tratamento e o uso de fertilizantes agrícolas. Nestas matrizes, o íon nitrato aparece como um dos poluentes que mais influencia na degradação das águas. O nitrato é extremamente estável e solúvel em meio aquoso, o que dificulta a remoção do mesmo de águas e efluentes. Uma alternativa de baixo custo e eficiente para remover este poluente consiste no processo de sorção. Além disso, ressalta-se que diversos sólidos podem ser utilizados como sorvente na remoção de poluentes. Sendo assim, os resíduos sólidos, produzidos por diferentes tipologias industriais, como por exemplo, as carboníferas, que precisam ser gerenciados de forma adequada poderiam ser uma alternativa de sólido sorvente. Durante o beneficiamento do minério, estima-se que cerca de 60 % da massa inicial adicionada ao processo seja descartada como rejeito, sendo esse, fonte de importantes impactos ao meio ambiente. Neste contexto, o presente trabalho propõe verificar a possibilidade de tratamento de águas contaminadas com o íon nitrato através do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão como sólido sorvente. Para isso, foram realizados ensaios preliminares com sólido natural e com o mesmo sólido modificado quimicamente. Constatou-se que a superfície do rejeito tratada com solução de HDTMA-Br 60 mM torna o processo mais eficiente. Assim, o sólido modificado foi utilizado para a realização de ensaios de sorção visando obter as melhores condições experimentais. A influência dos seguintes parâmetros foi estudada: o pH (de 2 a 10), o tempo de contato da solução de nitrato com o sólido sorvente (de 0 a 90 minutos) e a concentração de sorvente (de 0 a 2 g/100mL da solução). Ainda, isotermas de equilíbrio foram construídas utilizando as melhores condições operacionais encontradas em três temperaturas diferentes (25, 35 e 45°C). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich Peterson. Os resultados obtidos mostraram que as condições que apresentaram os maiores percentuais de remoção do íon estudado foram: pH 6, 60 minutos de tempo de contato e 1 g/100 mL de sorvente. Já quando comparados os dados com os modelos das isotermas, o modelo que melhor descreve o processo foi Sips, com R^2 superior a 0,99 em todas as temperaturas avaliadas. Os dados obtidos indicam que rejeito proveniente do beneficiamento de

carvão é satisfatório na remoção do íon nitrato, alcançando remoção superior a 90 %. Já no efluente real estudado, houve remoção acima de 90 % do íon nitrato. Comparando os resultados com os limites estabelecidos pela Portaria 2914 de 2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de qualidade da água, o parâmetro nitrato, após tratamento de sorção proposto no presente trabalho ficou abaixo do valor máximo (10 mg L^{-1}) que consta na Portaria. A pesquisa realizada mostra que é possível tratar águas contaminadas com nitrato utilizando um resíduo industrial proveniente de carboníferas, contribuindo para redução do impacto ambiental em diferentes dimensões.

Palavras-chave: contaminação, nitrato, rejeito, carboníferas, sorção.

ABSTRACT

Among the main sources of water contamination are the release of untreated industrial waste and domestic effluents and the use of agricultural fertilizers. In contaminated water, the ion nitrate appears as one of the effluents with the higher influence on water degradation. Nitrate is extremely stable and soluble in water, which hampers its removal from water and effluents. Is a low-cost and efficient alternative to remove this pollutant is the sorption process, which has been studied for the removal of several compounds. In addition, it is emphasized that various solids can be used as sorbent in the removal of pollutants. Therefore, solid wastes, produced by different industrial typologies, such as carboniferous, that need to be adequately managed could be a solid sorbent alternative. During the ore's beneficiation, it is estimated that about 60% of the initial mass added to the process is discarded as a residue, which is source of important impacts on the environment. In this context, this work proposes to verify the possibility to treat nitrate-contaminated waters through the sorption process using the residue of coal beneficiation as solid sorbent. Preliminary tests were performed with the natural and chemically-modified solid. It was determined that the residue surface treated with the solution HDTMA-Br 60 mM increases the efficiency of the process. Thus, the modified solid was used for the performance of sorption tests aiming to obtain the best experimental conditions for sorption. The influence of the following parameters was studied: pH (from 2 to 10), contact time of the nitrate solution with the solid sorbent (from 0 to 90 minutes) and sorbent concentration (from 0 to 2 g.100mL⁻¹ of the solution). Furthermore, equilibrium isotherms were built using the best operational conditions found in three different temperatures (25, 35 and 45°C). Experimental data were adjusted to the models of Freundlich, Langmuir, Sips and Redlich Peterson. Obtained results showed that the highest percentages of ion removal were achieved by: pH 6, contact time of 60 minutes and 1g.100mL⁻¹ of sorbent. When comparing the data with isotherm models, Sips was the model that best describes the process, with an R² higher than 0.99 in all evaluated temperatures. The data obtained indicate that the residue from coal beneficiation is satisfactory in the removal of nitrate, reaching a removal rate of more than 90 %. In the real effluent studied, there was removal of more than 90 % of the nitrate ion. Comparing the obtained results with the Ordinance 2914 from 2011 of the Brazilian

Health Ministry, , which determines the water quality standards, the nitrate parameter, after sorption treatment proposed in the present study, was below the maximum value (10 mg L^{-1}) Contained in the Ordinance. The research shows that it is possible to treat water contaminated with nitrate using an industrial waste from carboniferous, contributing to reduce the environmental impact in different dimensions.

Keywords: contamination, nitrate, residue, coal mining companies, sorption.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 O ÍON NITRATO, O MEIO AMBIENTE, OS SERES HUMANOS E A LEGISLAÇÃO VIGENTE.....	21
2.1.1 Efeitos do nitrogênio ao meio ambiente.....	25
2.1.3 Legislação Ambiental vigente.....	27
2.2 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE NITRATO.....	28
2.2.1 Técnicas de remoção de nitrato.....	29
2.3 PROCESSO DE SORÇÃO.....	31
2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	33
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	38
2.3.2.1 Isoterma de Freundlich.....	42
2.3.2.2 Isoterma de Langmuir.....	42
2.3.2.3 Isoterma de Sips.....	43
2.3.2.4 Isoterma de Redlich-Peterson.....	44
2.3.3 Sólidos sorventes.....	45
2.4 O CARVÃO MINERAL NO BRASIL.....	46
2.4.1 Rejeitos gerados no processo de produção de carvão.....	50
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
3.1 MATERIAIS.....	54
3.2 EQUIPAMENTOS.....	54
3.3 SÓLIDO SORVENTE.....	55
3.3.1 Preparo do sólido sorvente.....	56
3.3.2 Modificações químicas superficiais do sólido.....	57
3.3.2.1 Ensaios preliminares.....	58
3.3.2.2 Modificação química superficial utilizando solução de HDTMA- Br.....	58
3.3.2.3 Modificação química superficial com solução remanescente de HDTMA-Br.....	60
3.3.2.4 Modificação química superficial variando a concentração de	

HDTMA-Br.....	61
3.3.3 Caracterização do sólido sorvente.....	62
3.3.3.1 Densidade aparente.....	62
3.3.3.2 Massa específica.....	62
3.3.3.3 Determinação da Área Superficial: Análise Brunauer, Emmett e Taller (BET).....	63
3.3.3.4 Determinação da porosidade e diâmetro dos poros.....	63
3.3.3.5 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	63
3.3.3.6 Análise de MEV-EDS.....	64
3.3.3.7 Determinação do ponto de carga zero (PCZ) e potencial Zeta.....	64
3.3.3.8 Espectroscopia de difração de raios X (DRX).....	65
3.3.3.9 Espectrometria de fluorescência por raios X (FRX).....	65
3.3.3.10 Análise termogravimétrica (TG).....	65
3.4 SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	66
3.4.1 Preparo da solução de nitrato de sódio.....	67
3.4.2 Método analítico para determinação de nitrato por espectroscopia de UV-VI.....	67
3.5 ESTUDOS DE SORÇÃO.....	68
3.5.1 Determinação da influência do pH no ensaio de sorção.....	68
3.5.2 Determinação do tempo de residência de sorção.....	69
3.5.3 Determinação da concentração de sólido sorvente.....	69
3.5.4 Isotermas de sorção.....	70
3.6 EFLUENTE REAL.....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO SORVENTE.....	73
4.2.1 Densidade aparente e massa específica.....	73
4.2.2 Área superficial (BET) e porosidade.....	74
4.2.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	75
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	75
4.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ) e potencial Zeta.....	78
4.2.6 Espectroscopia de difração de raios X (DRX).....	80
4.2.7 Espectroscopia de fluorescência por raios X (FRX).....	81
4.2.8 Análise termogravimétrica (TG).....	82

4.3 ENSAIOS DE SORÇÃO COM SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	85
4.3.1 Determinação da influência do pH no ensaio de sorção.....	85
4.3.2 Determinação do tempo de residência.....	86
4.3.3 Determinação da concentração de sólido sorvente.....	87
4.3.4 Isotermas de equilíbrio de sorção.....	88
4.4 ENSAIOS DE SORÇÃO COM EFLUENTE REAL.....	96
4.5 ENSAIO DE SORÇÃO COM SÓLIDO SORVENTE MODIFICADO COM SOLUÇÃO REMANESCENTE DE HDTMA-Br.....	97
4.6 ENSAIOS VARIANDO A CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE HDTMA- Br.....	97
CONCLUSÕES.....	100
PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS.....	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
ANEXOS.....	117
ANEXO A.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT. Associação Brasileiro de Normas Técnicas
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica do Brasil
- ARIP. Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
- a_R . Coeficiente de afinidade de Redlich-Peterson
- b. Constante de equilíbrio de Sips
- BET. Brunauer, Emmett e Taller
- C_0 . Concentração da solução inicial
- C_e . Concentração do íon no equilíbrio
- C_f . Concentração da solução final
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente
- CTC. Capacidade de Troca Catiônica
- DAM. Drenagem ácida de minas
- DRX. Difração de Raios X
- FRX. Fluorescência de Raios X
- HDTMA-Br. Brometo de Hexadeciltrimetilamônio
- IEA. International Energy Agency
- IR. Infravermelho
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry
- K_F . Constante de adsorção da isoterma de Freundlich
- K_L . Constante de adsorção da isoterma de Langmuir
- K_R . Constantes de adsorção de Redlich-Peterson
- M. Peso molecular do tensoativo
- MEV-EDS. Microscopia Eletrônica de Varredura - Espectroscopia de Energia Dispersiva
- n. Expoente empírico da isoterma de Freundlich
- PCZ. Ponto de Carga Zero
- pH. Potencial hidrogeniônico
- Q_e . Quantidade de adsorbato contido no adsorvente no equilíbrio, mg g^{-1}
- Q_{max} . Capacidade máxima de sorção
- R. Remoção percentual do soluto através da adsorção
- R1. Rejeito Bruto 1

R1C. Rejeito Bruto 1 Calcinado

R1CM. Rejeito Bruto 1 Calcinado e Modificado

R². Coeficiente de correlação

ROM. *Run of mine*

S. Perda de massa do tensoativo no sólido

S/A. Sociedade Autônoma

SIECESC. Sindicato da indústria a extração de carvão de Santa Catarina

TG. Termogravimetria

V. Volume de solução m Massa de sólido adsorvente

X. Quantidade de tensoativo carregado por grama de sólido

WCI. World coal institute

β . Expoente da isoterma de Redlich-Peterson relacionado à heterogeneidade

γ . Parâmetro empírico da isoterma de Sips que indica a heterogeneidade do sistema

y. Termo referente aos íons de Brometo que permanecem ou não adsorvidos

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ciclo do nitrogênio no meio ambiente.....	23
Figura 2.2: Transformações do nitrogênio no meio ambiente.....	24
Figura 2.3: Processo de adsorção e absorção e representação de sorvente, soluto sorvato e poro.....	32
Figura 2.4: Mecanismo de adsorção do surfactante na superfície do sólido sorvente.....	37
Figura 2.5: Tipos de isotermas de sorção física para gases segundo IUPAC.....	40
Figura 2.6: Classificação das isotermas de sorção em sistemas aquosos segundo Giles et al. (1960)	40
Figura 2.7: A) Localização da bacia do Paraná. B) Distribuição das regiões carboníferas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. C) Mapa mostrando as localizações dos afloramentos do estrato Rio Bonito nos municípios de Criciúma e Lauro Müller em Santa Catarina bem como a localização das minas na região.	47
Figura 2.8: Produção anual de carvão ROM nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e a distribuição percentual da produção do carvão ROM no ano de 2015 pelos estados do sul do Brasil.....	49
Figura 2.9: Percentual anual de carvão ROM produzido por Santa Catarina, levando em consideração o total produzido na região sul do Brasil.....	50
Figura 2.10: Fluxograma simplificado do beneficiamento do carvão, destaque para o rejeito do beneficiamento utilizado neste estudo (R1).....	51
Figura 3.1: Vista superior da área ocupada pela Carbonífera Criciúma S/A, Santa Catarina.....	55
Figura 3.2: Imagem do rejeito bruto R1.....	56
Figura 3.3: Imagem do rejeito R1C.....	57
Figura 3.4: Imagem do rejeito R1CM.....	59
Figura 3.5: Esquema dos processos e das modificações realizadas no rejeito R1.....	61
Figura 3.6: Curva de calibração para quantificação de nitrato em solução aquosa por espectroscopia de UV-Visível, $\lambda = 210 \text{ nm}$, $R^2 = 0,9991$; equação: $y = 0,1605x$	68
Figura 4.1: Resultados de remoção de nitrato nos ensaios preliminares de pH.....	72
Figura 4.2: Fotomicrografias das amostras: A1 e A2 – R1; B1 e B2 – R1C; C1 e C2 – R1CM.....	76
Figura 4.3: Espectrogramas EDS para R1, R1C e R1CM.....	77
Figura 4.4: Experimento dos 11 pontos.....	79
Figura 4.5: Comparação do Potencial Zeta.....	79
Figura 4.6: Identificação dos picos obtidos em análise de difração de raios X.....	81
Figura 4.7: Curvas de TGA	83
Figura 4.8: Efeito do pH sobre o ensaio de adsorção de nitrato utilizando R1CM como sorvente..	85
Figura 4.9: Efeito do tempo de residência sobre o ensaio de sorção de nitrato utilizando R1CM	

como sorvente.....	88
Figura 4.10: Efeito da concentração de sólido sorvente R1CM sobre o ensaio de adsorção de nitrato.....	89
Figura 4.11: Dados experimentais em cada temperatura.....	87
Figura 4.12: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 25 °C.....	92
Figura 4.13: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 35 °C.....	92
Figura 4.14: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 45 °C.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características da adsorção física e da adsorção química.....	32
Tabela 2.2: Classificação dos poros de um sólido sorvente.....	33
Tabela 3.1: Ensaios de modificação superficial realizados.....	57
Tabela 3.2: Relação das análises de caracterização realizadas.....	62
Tabela 4.1: Caracterização do sólido sorvente.....	73
Tabela 4.2: Caracterização do rejeito R1, R1C e R1CM.....	74
Tabela 4.3: Concentração de amônio obtida após contato com R1.....	75
Tabela 4.4: Composição elementar de R1, R1C e R1CM por análise de EDS.....	78
Tabela 4.5: Caracterização do rejeito R1 por fluorescência de raios X.....	82
Tabela 4.6: Quantidade máxima e mínima de tensoativo carregado em R1CM.....	84
Tabela 4.7: Valor gasto para preparar 1 L de solução de HDTMA-Br.....	84
Tabela 4.8: Parâmetros das isothermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir para a sorção de nitrato em sólido R1CM.....	94
Tabela 4.9: Remoção obtida para cada íon no efluente real.....	96
Tabela 4.10: Caracterização da solução remanescente de HDTMA-Br.....	97
Tabela 4.11: Remoção obtida em cada concentração inicial de HDTMA-Br avaliada.....	98

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais, subterrâneas e de solos é um problema enfrentado mundialmente. Apesar do setor industrial e agrícola estar em crescente melhoria com relação às suas práticas de reuso da água, é fato que as águas superficiais, subterrâneas e efluentes industriais têm em sua composição compostos químicos estáveis, que causam diversos efeitos nocivos aos seres vivos e ao meio ambiente. Ainda, alguns processos convencionais de tratamento como a coagulação, filtração e decantação não são capazes de remover compostos recalcitrantes, os quais permanecem no ciclo hidrológico afetando o ecossistema (MANCUSO e SANTOS, 2003; BRAGA *et al.*, 2005).

Um dos poluentes apontados como contaminante crítico de águas e efluentes é o nitrato, devido à sua elevada estabilidade e solubilidade em meio aquoso, aliado a seu baixo potencial de precipitação. Em certa concentração, o nitrato é essencial aos ecossistemas, porém em excesso ele passa a ser extremamente prejudicial tanto para a saúde humana como para o meio ambiente. Em crianças menores de três anos, por exemplo, elevadas concentrações de nitrato podem ocasionar a metemoglobinemia (síndrome do bebê azul), que acontece quando os microrganismos do estômago transformam os íons nitrato em íons nitrito, os quais por sua vez entram na corrente sanguínea e convertem as hemoglobinas em metemoglobinas, diminuindo assim o transporte de oxigênio para as células do organismo (FAN *et al.*, 1987; EPA, 1991; CASSENS, 1997). Em adultos, o nitrato é rapidamente excretado pelos rins, assim ele é dificilmente convertido em nitrito, porém, pesquisas alertam para um aumento no risco de certos tipos de câncer associado às elevadas concentrações de nitrato presente na água potável. O nitrato que por ventura é convertido em nitrito pode reagir com aminas secundárias formando nitrosamidas e nitrosaminas, que são compostos com efeitos carcinogênicos (ALABURDA e NISHIHARA, 1998; PENNINGTON, 1998). Já no meio ambiente o excesso de nitrogênio pode acarretar em déficit de oxigênio dissolvido nos corpos hídricos e provocar o processo de eutrofização, que provoca um crescimento demasiado de algas, como as cianobactérias que liberam toxinas prejudiciais à saúde humana (BOAVIDA, 1990; WOLFE e PATZ, 2002).

Diversas fontes de nitrato são apontadas por pesquisadores, podendo-se citar como as principais o lançamento de esgoto doméstico sem tratamento,

despejos industriais sem controle e o uso excessivo de fertilizantes agrícolas (FELEKE e SAKAKIBARA, 2001; BRAGA, *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2010). Devido às características de estabilidade, solubilidade e baixo potencial de precipitação, a remoção desse íon de águas contaminadas pelos processos convencionais de filtração e decantação torna-se pouco eficiente (MANCUSO e SANTOS, 2003).

Diante disto, existe a necessidade da introdução de técnicas após o tratamento convencional, visando à remoção do íon nitrato. Entre várias tecnologias de tratamento a adsorção tem sido explorada amplamente e apresenta resultados satisfatórios, especialmente com adsorventes de origem mineral e/ou de superfície modificada (XI, MALLAVARAPU e NAIDU, 2010; BHATNAGAR E SILLANPAA, 2011; HARO, 2012; ZANELLA, 2012; STOLL, 2013).

Segundo Bhatnagar, Kumar e Sillanpaa (2010), a adsorção, quando comparada a outros métodos de remoção de nitrato, é mais atrativa para a remoção do íon, principalmente em termos de simplicidade de design, facilidade de operação e fatores econômicos, quando sorventes de baixo custo são utilizados. Diversos materiais sólidos vêm sendo utilizados em processos de separação e, as atuais tecnologias visam redução de custos e elevada eficiência no processo. Nesse contexto diversos materiais alternativos como minerais, argilas e resíduos industriais têm sido estudados para serem aplicados como sólidos sorventes (XIE *et al.*, 2010).

Outro problema ambiental enfrentado são as atividades de extração e beneficiamento do carvão, que geram quantidades extremamente elevadas de resíduos sólidos. O carvão extraído nas minas é enviado às usinas de beneficiamento, sendo que para cada tonelada de carvão ROM (*Run of Mine*) processado, são gerados cerca de 60 % de resíduos sólidos. Esses rejeitos são depositados em módulos de rejeitos localizados próximos às áreas de mineração e constituídos basicamente de materiais carbonosos e minerais sem valor comercial. Na presença de água e oxigênio esses rejeitos podem ser oxidados, originando a drenagem ácida de mina e gerando risco de contaminação de águas superficiais, subterrâneas e solos (NASCIMENTO *et al.*, 2002).

Estima-se que em 2014 foram gerados mais de 13 milhões de toneladas de carvão ROM, sendo desse total cerca de 50 % provenientes das carboníferas de Santa Catarina (SIECESC, 2015). Segundo estudo realizado por Filho (2009) na Carbonífera Criciúma S/A- Unidade de Mineração II – Verdinho, da massa total de minério inicial, que é beneficiada por jig, processo de concentração do minério

realizado pela agitação da água, somente 30 % deixa o balanço de massa como produto, sendo o restante descartado sob a forma de resíduo sólido. Esse resíduo é classificado de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004b) como resíduo sólido não perigoso Classe II – não inerte.

Ainda segundo Filho (2009), o Rejeito 1 (R1) gerado pela carbonífera, apresenta um teor de cinza de 84 %, teor de 6,5 % de enxofre e pH ácido. Verifica-se ainda a presença de diversos metais na composição do rejeito gerado pelas carboníferas, o que aliado ao pH baixo traz grandes preocupações com o impacto que estes resíduos podem trazer ao meio ambiente se descartados de forma inadequada, podendo percolar pelo solo, águas superficiais e subterrâneas. Além disso, esses rejeitos apresentam grupos funcionais distintos, havendo assim uma ampla variedade de aplicações para estes sólidos antes de serem descartados. Uma alternativa seria a aplicação destes rejeitos como sólidos sorvente no processo de sorção.

Diferentes estudos de sorção do íon nitrato têm sido realizados. Entre eles, pode-se citar o trabalho realizado por Haro (2011), onde após modificação da superfície do carvão ativado com cloreto de cálcio foi obtida uma remoção de aproximadamente 80 % do íon e Zanella (2012) alcançou uma remoção de aproximadamente 70 % utilizando também carvão ativado modificado com cloreto de cálcio. Já Stoll (2013) conseguiu uma remoção de nitrato de uma solução sintética de cerca de 65 % utilizando uma zeólita modificada com HDTMA-Br.

Diante disso, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a capacidade de sorção do rejeito do beneficiamento do carvão na remoção do íon nitrato utilizando o processo de sorção.

Os objetivos específicos foram:

- i) compreender as características do rejeito do beneficiamento do carvão R1;
- ii) aplicar diferentes modificações químicas superficiais no sólido, avaliando a capacidade de sorção de nitrato;
- iii) estudar a influência dos parâmetros de sorção (pH, tempo de retenção e concentração do sólido sorvente);
- iv) avaliar a influência da temperatura na sorção, comparando os dados experimentais obtidos com os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich Peterson;

- v) aplicar as melhores condições operacionais no tratamento de um efluente real, comparando os resultados com a legislação vigente;
- vi) reduzir o volume de reagente utilizado no tratamento superficial, objetivando a redução de custos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo abordará assuntos relacionados ao íon nitrato e os problemas que o mesmo acarreta ao meio ambiente e à saúde humana, bem como os métodos convencionais e alternativos de remoção desse íon de águas contaminadas. Além disso, serão apresentados dados da produção de carvão mineral e do processo de beneficiamento do mesmo. Sendo assim, serão abordados importantes tópicos que foram considerados relevantes para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 O ÍON NITRATO, O MEIO AMBIENTE, OS SERES HUMANOS E A LEGISLAÇÃO VIGENTE

Após a Revolução Industrial, na segunda metade do século XIX, o crescimento populacional, implicou na ampliação da produtividade agrícola, que visava atender à crescente demanda de alimentos (BRAGA, 2005). Com a elevada procura por alimentos, houve a busca pela produtividade além dos limites naturais, ocasionada pelo suprimento de nitrogênio disponível à planta. Sendo assim, o elemento nitrogênio, agente limitante do crescimento dos vegetais, passou a ser utilizado nos fertilizantes no setor da agricultura (WOLFE e PATZ, 2002; BRAGA, 2005; SPIRO, 2009).

O nitrogênio é um elemento de extrema importância para o funcionamento de ecossistemas aquáticos e terrestres, desempenhando um importante papel na construção das moléculas de proteínas, ácidos nucleicos, vitaminas, enzimas e hormônios, que são elementos vitais aos seres vivos. A principal fonte de nitrogênio na alimentação humana são os aminoácidos, que são necessários para a síntese das enzimas responsáveis pelo metabolismo, purinas e pirimidinas, determinantes genéticos e outros compostos. A deficiência de nitrogênio pode causar danos à saúde humana, 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 (DELGADO, 2002; WOLFE e PATZ, 2002; BETHANY e ZEHR, 2008).

Cerca de 80 % da composição da atmosfera terrestre corresponde ao elemento nitrogênio. Porém, o nitrogênio encontra-se na atmosfera sob sua forma

não reativa, ou seja, como gás nitrogênio (N_2) e, essa forma não é biologicamente capaz de suprir as necessidades de organismos como os vegetais. Para que possa ser capaz de ser absorvido pelas plantas, animais e microrganismos, no nitrogênio gasoso é preciso quebrar as ligações triplas que unem os dois átomos de nitrogênio e é necessário ocorrer uma ligação entre átomos de oxigênio e/ou hidrogênio. O nitrogênio pode ser encontrado na natureza em diferentes estados de oxidação, sendo uma destas formas o ânion nitrato, que é sua forma mais estável (SPIRO e STIGLIANI, 2009).

No ciclo do nitrogênio existem quatro mecanismos importantes, sendo eles:

- fixação: consiste na transformação do nitrogênio atmosférico em substâncias aproveitadas pelos seres vivos, como nitrato e amônia. Essa transformação é realizada por meio dos organismos chamados simbióticos fixadores de nitrogênio, de vida livre e fotossintéticos;
- amonificação: parte da amônia presente no solo é originada pelo processo de fixação e a outra do processo de decomposição de proteínas e outros resíduos nitrogenados presentes na matéria orgânica morta e nas excretas. A amonificação é realizada por bactérias e fungos;
- nitrificação: processo de conversão da amônia em nitratos;
- desnitrificação: processo de conversão do nitrato em nitrogênio molecular, que volta à atmosfera fechando o ciclo do nitrogênio. A desnitrificação é realizada por bactérias desnitrificantes (GALLOWAY e COWLING, 2002; BRAGA *et al.*, 2005; BETHANY e ZEHR, 2008; SPIRO e STIGLIANI, 2009; BAIRD e CANN, 2011).

A Figura 2.1 mostra um esquema do ciclo do nitrogênio no meio ambiente.

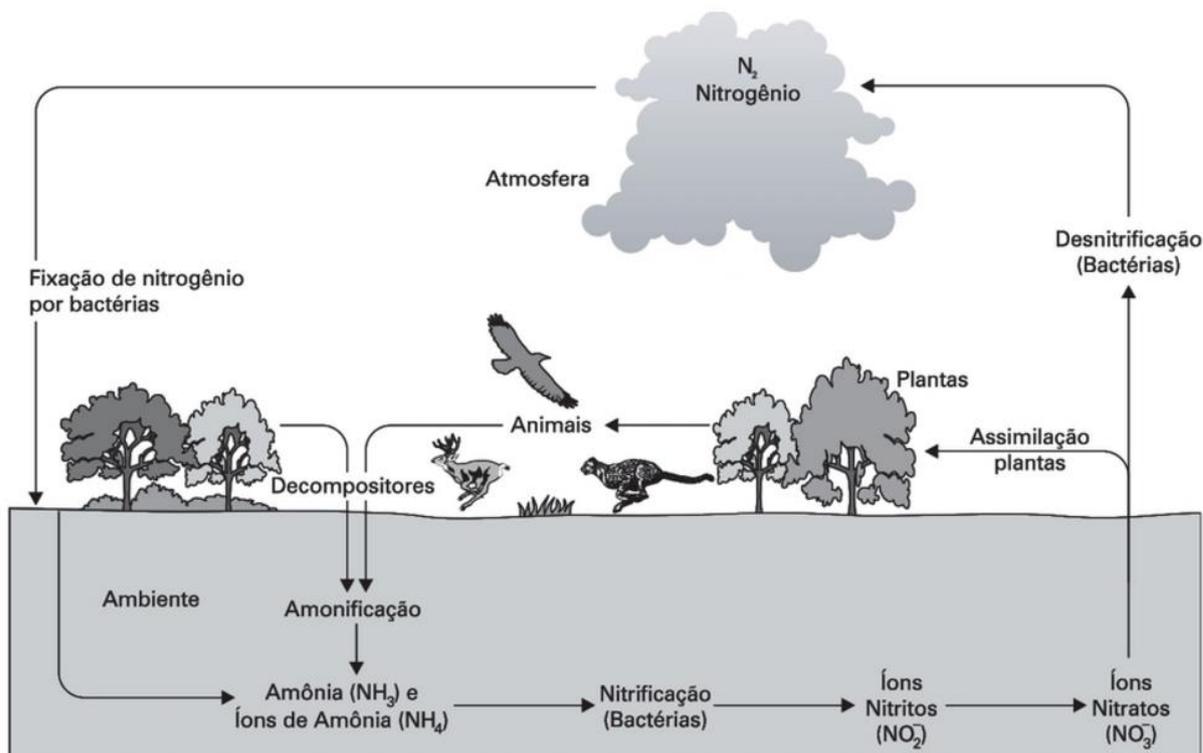


Figura 2.1: Ciclo do nitrogênio no meio ambiente
Fonte: Braga *et al.* (2005)

De acordo com a Figura 2.1, nota-se que o nitrogênio é fixado por bactérias e dissolvido na água do solo e ficando disponível para plantas na forma amônia. A maior parte da amônia não é absorvida pelas plantas, sendo oxidadas em nitrito pelas bactérias nitrosomonas, que utilizam a energia liberada nessa oxidação para produzir compostos orgânicos nitrogenados. Os íons nitrito presentes no solo formados no processo anterior são oxidados novamente por bactérias quimiossintéticas ou nítricas, dando origem ao nitrato. O nitrato por sua vez é assimilado pelas plantas ou sofre o processo de desnitrificação, realizado pelas bactérias desnitrificantes, retornando à atmosfera sob forma de gás nitrogênio, que é o produto da reação de desnitrificação (SHRIMALI e SINGH, 2001; BRAGA *et al.*, 2005; LIOU *et al.*, 2009; SPIRO e STIGLIANI, 2009; BAIRD e CANN, 2011).

Na Figura 2.2 podem ser observadas as transformações do nitrogênio no meio ambiente, bem como as contribuições percentuais de fixação de nitrogênio por fontes naturais e fontes antropogênicas. Percebe-se que a contribuição total de fertilizantes nitrogenados é de 23 % e que durante as transformações ocorridas o mesmo acaba produzindo o íon nitrato.

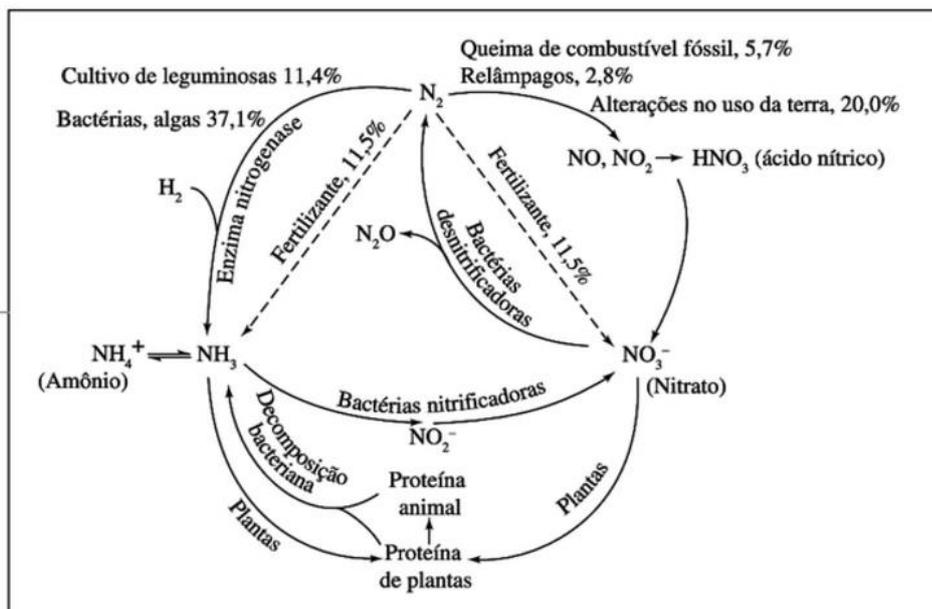


Figura 2.2: Transformações do nitrogênio no meio ambiente
Fonte: Spiro e Stigliani (2009)

O nitrato é apontado mundialmente como um contaminante crítico de águas superficiais, subterrâneas e até mesmo de efluentes industriais. Por ser extremamente solúvel e estável, a remoção do íon pelo tratamento convencional de água pode não eliminar o poluente em um primeiro momento, necessitando assim um processo posterior adicional.

Diversas fontes contaminação de nitrato são apontadas por pesquisadores, podendo-se citar como as principais o lançamento de esgoto doméstico sem tratamento, despejos industriais sem controle e o uso excessivo de fertilizantes agrícolas. Porém, a contaminação por esse íon não se dá essencialmente a partir de fontes antropogênicas; a criação de animais, como gado e suínos, origina uma grande quantidade de dejetos que apresentam em sua composição um elevado teor de nitrato (JOOSTEN *et al.*, 1998; FELEKE e SAKAKIBARA, 2001; BRAGA, *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2010; CHIUEH, 2011).

Em regiões de grande concentração e criação de suínos e aves, a contaminação causada por esta atividade passou a ser tratada como uma questão de saúde pública. Segundo a Epagri (1998), cerca de 90 % dos mananciais superficiais da Região Oeste de Santa Catarina, encontram-se contaminadas com coliformes termotolerantes e nitratos devido a essas atividades.

Esgotos domésticos e efluentes industriais sem tratamento lançados diretamente na terra, em locais de fácil infiltração, ou até mesmo em rios e arroios,

vem ocasionando graves problemas relacionados à contaminação de águas subterrâneas e superficiais por nitrato (JOÃO *et al.*, 2011). 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. Além disso, fontes de poluição doméstica têm se tornado preocupação ambiental pela incerteza das características do que é lançado ao meio ambiente (MACQUARRIE *et al.*, 2001; ZHAO *et al.*, 2010).

Grandes quantidades de nitrogênio sob forma de ureia ((NH₂)₂CO) a partir da ação bacteriana podem degradar e liberar amônia (NH₃). A amônia em contato com o oxigênio se transforma em nitrito e em seguida em nitrato, sendo que a demanda de oxigênio será fornecida pelo corpo receptor onde ocorreu o lançamento dos dejetos e os produtos dessa oxidação (nitrito e nitrato) ficarão dissolvidos no corpo receptor, causando problemas na biota, meio ambiente e até mesmo às estações de tratamento (SHRIMALI e SINGH, 2001; ÖZTÜRK e BEKTAS, 2004).

O nitrato, embora por si só não represente uma ameaça à saúde humana e animal merece certa atenção, uma vez que é potencialmente convertido em nitrito, que no trato gastrointestinal ou compostos nitrogenados através da redução, podendo assim, causar sérios problemas para a saúde animal e humana (FOGLAR *et al.*, 2005).

Diante disso, compostos azotados, incluindo amônia, nitrito e nitrato tem sido frequentemente presente na água potável, em águas residuárias industriais e domésticas, nas águas superficiais e subterrâneas, o que pode causar vários problemas ambientais e na saúde humana.

2.1.1 Efeitos do nitrogênio ao meio ambiente

No meio ambiente, a principal preocupação com o excesso do íon nitrato é a eutrofização, que é o processo onde há o crescimento desordenado e em grande velocidade de algas devido ao excesso de nutriente presente na água (BRAGA, *et al.*, 2005). O supercrescimento dos organismos aquáticos por sua vez causam uma diminuição do oxigênio dissolvido na água, provocando uma condição conhecida como hipóxia (HOWARTH, 2000). Conseqüentemente, há um aumento da decomposição no meio aquático, levando à morte peixes, afetando a biota aquática e até mesmo os seres humanos (BOAVIDA, 1990; BRAGA, *et al.*, 2005; BAIRD e

CANN, 2011). Sabe-se que atividades antropogênicas têm acelerado os processos de eutrofização, além de causarem o crescimento anormal das algas podem dar origem a cianobactérias que liberam toxinas causadoras de efeitos adversos à saúde humana (BOAVIDA, 1990; WOLFE e PATZ, 2002).

Além disso, gases de nitrogênio provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis, são alguns dos gases responsáveis pela chuva ácida, que prejudica a fauna e a flora terrestre. O excesso de nitrogênio atmosférico pode aumentar o crescimento de espécies exóticas e ainda acelerar o crescimento de árvores, causando interrupção de funções do ecossistema (VITOUSEK *et al.*, 1997; KEENEY, 2002).

2.1.2 Efeitos adversos do íon nitrato aos seres humanos

Em elevadas concentrações, o nitrato apresenta riscos à saúde humana, sendo que seu excesso em águas de abastecimento já provocou surtos de doenças infecciosas em diversos países. Os efeitos adversos à saúde humana podem se dar de três maneiras: diretamente, pela formação de metemoglobinemia; indiretamente, pela eutrofização da superfície das águas e ainda, pela formação de compostos nitrosos, que são possivelmente cancerígenos (WOLFE e PATZ, 2002).

O excesso de nitrato na água potável pode causar a metemoglobinemia, que é também conhecida como doença do bebê azul, em recém-nascidos. Essa enfermidade ocorre quando os microrganismos do estômago convertem nitrato a nitrito. Os íons nitrito por sua vez, são absorvidos na corrente sanguínea e convertem as hemoglobinas do sangue em metemoglobinas, diminuindo a capacidade do sangue de transportar oxigênio, uma vez que estas células não são capazes de transportar o oxigênio, causando a coloração azulada na criança. O desenvolvimento da metemoglobinemia a partir do nitrato nas águas potáveis, depende da sua conversão bacteriana para nitrito durante a digestão, que pode ocorrer na saliva e no trato gastrointestinal. Essa doença é potencialmente fatal para crianças menores de seis meses devido, principalmente, às condições mais alcalinas de seu sistema gastrointestinal, fato também observado em pessoas adultas que apresentam gastroenterites, anemia, porções do estômago cirurgicamente removidas e mulheres grávidas (EPA, 1991; ALABURDA e

NISHIHARA, 1998; SHRIMALI e SINGH, 2001; WOLFE e PATZ, 2002; ONYANGO *et al.* 2010; CHIUEH, 2011).

A maior susceptibilidade de crianças terem metemoglobinemia se deve principalmente a três fatores:

- quantidade de água ingerida comparada ao peso total do corpo;
- menor quantidade de hemoglobinas;
- menor capacidade de expelir ácido gástrico, o que leva a um aumento do pH do sistema gastrointestinal, permitindo uma proliferação de bactérias e a conversão de nitrato em nitrito.

Já em adultos, o nitrato dificilmente é convertido em nitrito, pois é rapidamente excretado pelos rins (FAN *et al.* 1987). Porém, existem pesquisas que relacionam concentrações elevadas de nitrato na água potável com o aumento no risco de certos tipos de câncer, uma vez que o íon pode ser convertido a nitrito que pode, pela redução bacteriana, reagir as aminas secundárias ou terciárias e amidas presentes nos alimentos. O pH ótimo para a reação de nitrosaminação é entre 2,5 a 3,5, faixa semelhante à encontrada no estômago humano após a ingestão de alimentos. Tanto as nitrosaminas como as nitrosamidas estão relacionadas com o aparecimento de tumores em animais de laboratório (ALABURDA e NISHIHARA, 1998; PENNINGTON, 1998; ESPERO-HERRERA, 2015).

O nitrito, por sua vez, quando presente na água de consumo humano, tem um efeito mais rápido e pode ocasionar a metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (ALABURDA e NISHIHARA, 1998).

2.1.3 Legislação Ambiental vigente

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é um dos órgãos responsáveis por estabelecer uma estratégia para a implantação da Política Nacional do Meio Ambiente e do Sistema Nacional do Meio Ambiente. A Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA dispõem sobre a classificação dos corpos de água e aponta diretrizes ambientais para o seu enquadramento e ainda estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes. Porém, em 2011 foi publicada a Resolução nº 430 do mesmo Conselho, complementando e alterando a Resolução nº 357 de 2005. Sendo assim, a Resolução vigente, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, é a Resolução nº 430 de 2011 do CONAMA

(CONAMA, 2005; CONAMA, 2011). Além destas Resoluções, no estado do Rio Grande do Sul existe a Resolução CONSEMA nº 128 de 2006, que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA, 2006).

Segundo a Resolução nº 430, “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis” (CONAMA, 2011).

As três Resoluções citadas, 357 e 430 do CONAMA e 128 do CONSEMA, não indicam um valor máximo permitido para emissão de nitrato. A Resolução nº 357 aponta somente os valores máximos de nitrato que cada classe de água pode apresentar para se enquadrar nas Classes citadas pela Resolução, que é de 10 mg N L⁻¹ para águas doces de classe I, II e III e, 0,4 e 0,7 mg N L⁻¹ para águas salinas e salobras de classe I e II respectivamente.

Já para a água potável, a Portaria vigente é a Portaria nº 2914 de 2011, do Ministério da Saúde, que estabelece um limite máximo de 10 mg N L⁻¹ nesta matriz (BRASIL, 2011).

A Agência Norte America de Proteção Ambiental – U. S. EPA considera o nitrato um contaminante passível de ser encontrado em águas para o consumo humano, estabelecendo o valor máximo permitido de 10 mg de N L⁻¹ (EPA, 2011). Já a Organização Mundial da Saúde – OMS aceita um valor máximo aceitável de 11,3 mg N L⁻¹ para a Europa (WARD *et al.*, 2005). Cabe salientar que até 1984 as concentrações de nitrato em água aceitas pela OMS estavam entre 50 e 100 mg N L⁻¹ e, somente em 1984, devido a incidência de metemoglobinemia infantil, é que os índices recomendados foram reduzidos a 10 mg N L⁻¹ (GRAY, 2008).

2.2 TRATAMENTOS PARA A REMOÇÃO DE NITRATO

Como visto anteriormente, o ciclo do nitrogênio sofre modificações no meio aquático. Sendo assim, o lançamento de um efluente com uma carga muito elevada de nitrogênio em um corpo receptor, acarretará sérios danos ao meio, podendo existir grande dificuldade posterior para se tratar a água, principalmente se o corpo receptor for ponto de captação para uma estação de tratamento de água potável.

Para isso, deve existir um tratamento eficiente dos efluentes industriais e sanitários e ainda, um controle dos fertilizantes utilizados na agricultura e dos dejetos produzidos pelo setor rural.

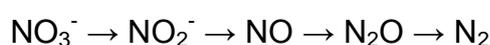
2.2.1 Técnicas de remoção de nitrato

Os processos convencionais de tratamento de água, utilizados para obtenção da potabilidade da água, compreendem as técnicas de coagulação/sedimentação, filtração, decantação e desinfecção. Esse tratamento convencional é eficiente na remoção de sólidos suspensos, na eliminação de micro-organismos patogênicos; porém, devido à elevada solubilidade e estabilidade, o tratamento citado não é eficaz na remoção do íon nitrato. Assim, o efluente contaminado por nitrato, que não foi eliminado mediante o processo convencional, necessita um processo posterior adicional (KAPOOR, VIRARAGHAVAN, 1997; MANCUSO e SANTOS, 2003; ÖZTÜRK e BEKTAS, 2004).

Visando remover ou reduzir a concentração de nitrato presente na água potável ou na água residuária, diversos métodos adicionais, que englobam processos físico-químicos, químicos, eletroquímicos ou biológicos, vêm sendo pesquisado por diferentes autores. Chiueh *et al.* (2011) agrupa os métodos de remoção ou redução de nitrato em soluções aquosas em duas categorias:

- de destruição, incluindo processos de desnitrificação biológica, desnitrificação química e desnitrificação catalítica, e;
- de transporte, que incluem processos como a osmose inversa, troca iônica, eletrodiálise e sorção.

A desnitrificação biológica é um processo pelo qual bactérias desnitrificantes convertem o nitrogênio que se encontra sob a forma de nitrato em nitrogênio livre, que deixa o sistema no estado gasoso. A desnitrificação ocorre em dois estágios, no primeiro o nitrato é reduzido à nitrito e óxidos nitrosos e estes, no segundo estágio, reduzem-se a nitrogênio gasoso (MANCUSO e SANTOS, 2002; BUENO, 2011). Na equação 2.1 pode-se observar as etapas da desnitrificação:



(2.1)

O processo de desnitrificação biológica é bastante sensível e requer manutenção constante, sendo que a concentração de nitrato presente no efluente, a temperatura e o pH são influentes no processo. Além disso, há necessidade de adição de substrato orgânico, o que acarreta em uma geração de biomassa excessiva das células bacterianas bem como fonte de carbono remanescente, exigindo um processo de pós-tratamento, fazendo com que haja custo com o produto final e com a fonte de carbono (SHRIMALI e SINGH, 2001).

A desnitrificação química é realizada utilizando-se metais de valência zero, que apresentem elevada tendência em doar elétrons, como o ferro, alumínio e o magnésio. Por sua tendência em doar elétrons, podem degradar o NO_3^- a NH_3 , N_2O ou N_2 . A principal desvantagem desse processo é a possível geração de amônia, que pode se tornar um problema no meio ambiente, caso se combine com cloro, uma vez que forma cloraminas, um composto carcinogênico e danoso à saúde. Além disso, ainda que em baixa concentração, haverá presença dos metais utilizados no efluente final, o que é uma questão a ser relevada. Este fator juntamente com a necessidade de pós tratamento para a remoção da amônia tornam o método menos atrativo (MURPHY, 1991; CHENG *et al.*, 1997)

O processo de osmose reversa consiste em fazer com que a água contaminada passe por uma membrana, geralmente constituída de acetato de celulose, poliamida e compósitos, que permite a passagem da água, porém, retém íons de baixo peso molecular, como o nitrato. A separação só é possível, pois, uma pressão maior que a pressão osmótica dos componentes retidos é aplicada. Para uma boa eficiência do processo de separação utilizando a osmose reversa, a água a ser tratada não pode possuir matéria orgânica suspensa ou qualquer tipo de partícula que possa entupir ou degradar a membrana. O pH da água contaminada também deve ser controlado. O elevado custo do processo, necessidade de pré tratamento e a baixa seletividade do processo são desvantagens consideráveis desse método (MANCUSO e SANTOS, 2002; DLUGOLE *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2013).

Já a troca iônica envolve o contato da água contaminada com uma resina de troca iônica, geralmente em leito fixo, onde ocorre a troca dos íons por outros íons. No caso dos ânions, o nitrato, por exemplo, geralmente é trocado por bicarbonato ou cloreto. Assim, como a osmose reversa, a troca iônica também não é um método seletivo. Quando a resina se esgota, a mesma pode ser regenerada, o

que gera um efluente com altas concentrações dos íons que foram removidos anteriormente, o que leva a um problema tanto financeiro quanto ambiental para o descarte (HOEK e KLAPWIJK, 1994; KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1997, MANCUSO e SANTOS, 2002).

A eletrodialise é um processo de separação eletroquímica no qual, membranas semipermeáveis e uma diferença de potencial são utilizadas para separar os íons de uma solução, originando uma solução menos concentrada e uma solução mais concentrada. É uma técnica seletiva onde somente os íons indesejados são removidos pelas membranas semipermeáveis. Cabe ressaltar que a solução a ser tratada deve estar livre de sólidos e não pode ser oxidante, devido às restrições da membrana. Por estas razões é também considerado um processo mais caro e operação complexa (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1997; MANCUSO e SANTOS, 2002; DLUGOLE et al, 2008; LEE et al, 2013).

O processo de sorção atualmente é a alternativa de tratamento mais atrativa para a remoção do íon nitrato. A sorção apresenta como vantagens o baixo custo operacional e de manutenção e tem fácil operação, porém, não é possível selecionar o precisamente o poluente que se deseja remover. Sorção é o termo genérico que envolve os processos de absorção e de adsorção. 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 (PERRY *et al.*, 1984; BHATNAGAR e SILLANPAA, 2005). Salienta-se que após o uso no processo de sorção, o sólido utilizado pode ser regenerado ou deve ser encaminhado para um Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP) e que, mesmo com esse descarte o processo é vantajoso, pois o volume de sólido gerado é baixo em relação ao que seria gerado em um processo convencional de tratamento de efluentes.

2.3 PROCESSO DE SORÇÃO

O processo de sorção envolve os fenômenos de absorção e de adsorção. No processo de absorção sólido-líquido, o poluente que se deseja remover da solução, denominado soluto, penetra na outra fase do sistema, no sorvente, que é o sólido poroso com capacidade de sorver. Quando o poluente fica aderido na

superfície do sólido, ele passa a ser chamado sorvato. No processo de adsorção a concentração do sorvato, acontece em uma superfície ou interface do sorvente, ou seja, o poluente fica aderido na superfície do sólido (PERRY *et al.*, 1984). A Figura 2.3, ilustra o processo de sorção sólido-líquido.

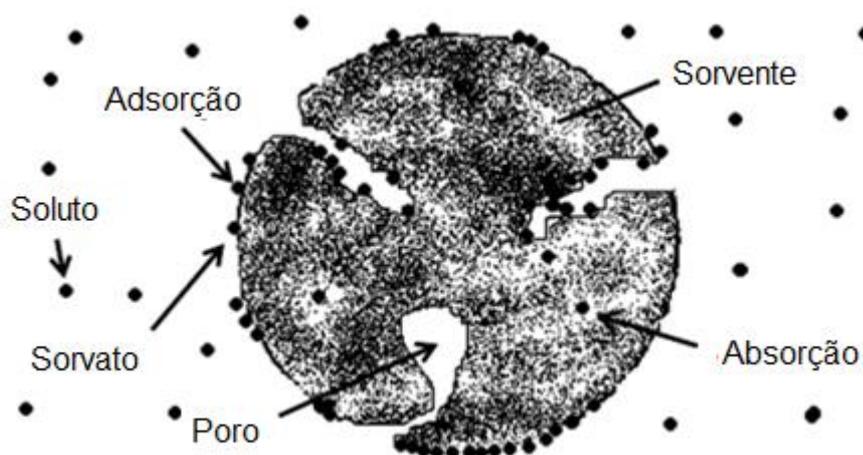


Figura 2.3: Processo de adsorção e absorção e representação de sorvente, soluto sorvato e poro
Fonte: Adaptada de MONTANHER *et al.* (2007)

Segundo a IUPAC (1985), algumas vezes é difícil ou impossível distinguir qual o processo que ocorre no sistema, se é adsorção ou absorção. Sendo assim, é apropriado utilizar o termo sorção, que envolve ambos os fenômenos. Este é o termo que será utilizado no presente trabalho ao tratar-se do rejeito do beneficiamento do carvão como sorvente.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na Tabela 2.1, podem ser observadas algumas diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 2.1: Características da adsorção física e da adsorção química	
Adsorção física	Adsorção química
Ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação fraca (forças de Van der Waals)	Envolve troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente
Processo reversível	Processo pode ser irreversível
Responde bem a baixas temperaturas	Requer elevada faixa de temperatura
Baixo calor de adsorção	Elevado calor de adsorção
Ocorre em toda a superfície adsorvente	Ocorre somente nos sítios ativos
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada

Fonte: Adaptada de IUPAC (1985)

Como na adsorção física não há troca ou partilha de elétrons, as interações não ocorrem em sítios específicos e as moléculas podem mover-se livremente sobre a superfície (NOLL *et al.*, 1992). Já a adsorção química envolve interação química entre o fluido adsorvido e o sólido sorvente, podendo as forças de ligação serem de natureza covalente ou até iônica.

2.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, como as propriedades, a natureza e as características do sólido sorvente, o pH e a temperatura do sistema e até mesmo a natureza do solvente e soluto.

De uma maneira geral, a capacidade de adsorção é proporcional à área superficial específica, já que o processo de adsorção se trata de um fenômeno de superfície. Porém, cabe salientar que se pode aumentar a adsorção de sólidos de baixa área superficial através da diminuição das partículas sólidas. Outro fator a se considerar a respeito do sólido sorvente é em relação a estrutura dos poros, uma vez que aqueles que possuem diâmetro de poros superior ao tamanho molecular do adsorvato facilitam o acesso aos sítios de adsorção. A IUPAC (1985) classifica os sólidos sorventes de acordo com o tamanho dos poros. Na Tabela 2.2, encontra-se a classificação citada pela IUPAC (1985).

Tabela 2.2: Classificação dos poros de um sólido sorvente

Classificação	Diâmetro dos poros
Microporos	0 ~ 2 nm (0 ~ 20 Å)
Mesoporos	2 ~ 50 nm (20 ~ 500 Å)
Macroporos	50 ~ 7500 nm (0,05 µm ~ 7,5 µm)
Megaporos	> 7500 nm (> 7,5 µm)

Fonte: Adaptada de IUPAC (1985)

Além do diâmetro dos poros, o tamanho da molécula a ser sorvida também é um limitante do processo de adsorção, uma vez que moléculas grandes poderão ter maior dificuldade em acessar os sítios ativos no interior dos poros (MORENO, 2004).

A polaridade do adsorvato é outra característica que influencia fortemente o processo de adsorção, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Por

exemplo, grupos polares como hidroxilas, carboxilas e aminas na superfície do adsorvente apresentam afinidade para sorverem metais, já que ocorre uma interação entre o íon metálico e os grupos funcionais da superfície (NGAH; HANAFIAH, 2008). Assim, pode-se dizer que a eficiência do processo de adsorção está relacionada com a compatibilidade entre o adsorvato e o adsorvente, sendo que as características do adsorvente e do adsorvato devem ser consideradas. A solubilidade do adsorvato determina as interações hidrofóbicas e, portanto, tem caráter fundamental no processo (MORENO, 2004; ZANELLA, 2012).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a temperatura do sistema afeta a constante de velocidade de adsorção, sendo que o aumento da temperatura do sistema pode aumentar a energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato, podendo provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ *et al.*, 2004; NASCIMENTO, 2014). O aumento da temperatura pode ainda afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Ainda pode-se preferir que o aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas do adsorvato na camada limite externa e interna dos poros do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, um aumento de temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (ATKINS, 1970; DOGAN *et al.*, 2006; NASCIMENTO, 2014).

Além da temperatura, o pH e o potencial de carga zero também influenciam o processo de adsorção. O pH tem a capacidade de afetar o grau de distribuição das espécies químicas e a intensidade desse parâmetro varia conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e de suas características superficiais. O ponto de carga zero (pHPZC) indica o valor em que o pH é neutro na superfície do sólido. Esse parâmetro facilita identificar os valores de pH favoráveis e desfavoráveis para a adsorção de cada espécie química. Por exemplo, para valores de pH inferiores ao pHPZC, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pHPZC, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL, MA e RHUEL, 2003 apud NASCIMENTO, 2014; SRIVASTAVA *et al.*, 2008).

Outro fator a ser considerado no processo de adsorção é o tempo de contato entre o sólido sorvente e o soluto que se deseja sorver. Diversos estudos já foram realizados comparando os tempos de adsorção com a remoção obtida e, pode-se

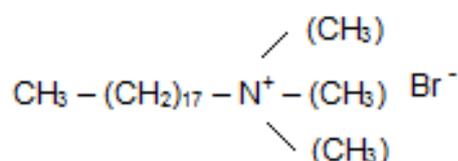
perceber que há uma tendência em se chegar a um patamar de remoção máxima do poluente após determinado período de tempo. Ou seja, com o aumento do tempo de contato ocorre a redução dos sítios ativos disponíveis, reduzindo a taxa de adsorção gradativamente até o equilíbrio (FÉRIS, 1998; ÖZTÜRK e BEKTAS, 2004; SCHNEIDER, 2008; ZANELLA, 2012; HARO, 2012; BERTOLINI, 2014).

Cabe ressaltar, que por vezes, inicialmente, o sólido por si pode não ser um bom sorvente, sendo preciso passar por alguma modificação química ou física, para ter sua capacidade de sorção melhorada.

O carvão ativado, por exemplo, em seu estado natural, apresenta a superfície carregada negativamente, o que diminui a eficiência na sorção de poluentes aniônicos, devido às forças atrativas e repulsivas. Diante disso, estudos visando modificar a superfície do sólido sorvente, a fim de se melhorar a sua capacidade de sorção vêm sendo realizados. As modificações superficiais em um sólido sorvente podem ser do tipo físicas ou químicas. O método físico envolve tratamentos térmicos, que promovem um aumento na área superficial e na porosidade do sólido. Além disso, o método de modificação físico é capaz de remover impurezas presentes no sólido, expondo assim outros grupos funcionais na superfície ou, até mesmo, desobstruindo poros antes ocupados por outras moléculas. Como desvantagem, o tratamento térmico diminui os grupos funcionais com oxigênio da superfície. Já o método químico envolve tratamento com ácido ou base ou impregnação de material estranho. No tratamento ácido, com o aumento da acidez dos grupos funcionais da superfície do sólido, há uma melhora na capacidade de quelação com espécies metálicas; porém, pode haver uma diminuição da área de superfície, de volume de poros e ter efeitos adversos sobre sorção de produtos orgânicos. Já o tratamento básico, apresenta uma tendência em aumentar a sorção de compostos orgânicos; entretanto, pode, em alguns casos, diminuir a sorção de íons metálicos. Por último, a impregnação de material estranho deixa na superfície do sólido sorvente grupos funcionais que possuem maior afinidade com o poluente que se deseja sorver, porém, pode diminuir a área de superfície e o volume de poros (YIN *et al.*, 2007).

Para a remoção de nitrato, as modificações químicas são eficazes, pois aumentam as cargas positivas na superfície e podem alterar os grupos funcionais superficiais por outros cuja afinidade com o nitrato seja maior.

Surfactantes catiônicos são aminas de cadeia alquílica longa, que vem sendo utilizados na modificação superficial de sólidos sorventes de carga negativa. Devido às grandes dimensões das moléculas dos surfactantes, eles não entram na estrutura porosa interna dos sólidos e, portanto, os sítios de troca internos permanecem disponíveis para adsorver íons catiônicos. Um exemplo de surfactante catiônico é o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br), cuja carga é permanentemente positiva de nitrogênios pentavalentes e apresenta elevado grau de hidrofobicidade (FUNGARO e BORELY, 2012). Na Equação 2.2, encontra-se uma representação da molécula do HDTMA-Br.



(2.2)

O processo de adsorção do surfactante na superfície do sólido se dá principalmente por mecanismos de troca catiônica e interações hidrofóbicas. A concentração inicial de surfactante utilizada interfere na quantidade que será sorvida pelo sólido. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica, as moléculas de surfactante existem como monômeros na solução aquosa, sendo que a adsorção ocorre com a formação de monocamada na superfície do sólido via troca iônica. Já quando a concentração inicial do surfactante é maior do que a concentração micelar crítica, os monômeros do surfactante aderem-se rapidamente à superfície do sólido, e as moléculas restantes do surfactante se associam para formarem micelas, que são compostos que possuem características polares e apolares simultaneamente em solução; sendo assim, há a formação de bicamada na superfície do sólido, uma vez que haverá interação entre as caudas do surfactante, devido às forças coercivas de Van der Waals (SULLIVAN *et al.*, 1998; KAZEMIAN e MALLAH, 2008; GUAN *et al.*, 2010;). A Figura 2.4, apresenta o mecanismo de adsorção do surfactante na superfície de um sólido sorvente, onde A indica a formação de uma monocamada e B a formação de uma bicamada.

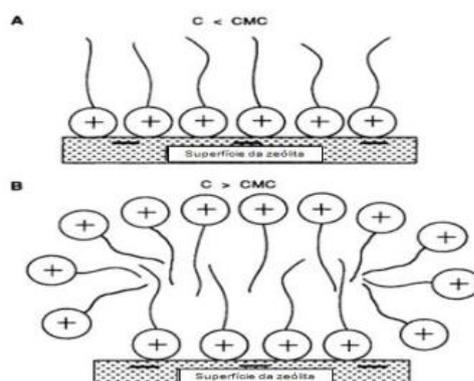


Figura 2.4: Mecanismo de adsorção do surfactante na superfície do sólido sorvente
Fonte: Adaptado de Haggerty e Bowman, 1994

A modificação superficial dos sólidos sorventes com surfactantes catiônicos permite que haja a adsorção simultânea de ânions, cátions e moléculas orgânicas apolares da água. Isso ocorre porque as moléculas dos surfactantes são bem maiores que os poros dos sólidos sorventes. Sendo assim, a adição do surfactante ocorre somente na superfície do sólido, mantendo a capacidade de retenção de cátions na estrutura porosa do sólido. Logo, poderão existir partes hidrofóbicas e hidrofílicas, partes positivas e partes negativas, após a modificação (GUAN *et al.*, 2010).

Xi *et al.* (2010) obtiveram resultados satisfatórios nas remoções do íon nitrato utilizando argilomineral modificado com surfactante. No ensaio, foram utilizados três diferentes minerais, a bentonita, caulinita e a haloisita e foi testada a eficiência de remoção do íon nitrato com os três argilominerais modificados com HDTMA-Br e não modificados como sólidos sorventes. Os autores perceberam que os argilominerais não modificados não removeram o íon, já os argilominerais modificados, apresentaram resultados de remoção satisfatórios, sendo a bentonita o sólido sorvente com maior índice de remoção.

Onyango *et al.* (2010) também realizaram estudos utilizando a modificação química com HDTMA-Br, porém, o sólido sorvente utilizado foi um tipo de zeólita. Nas melhores condições de ensaio, os autores obtiveram remoções do íon nitrato de aproximadamente 80 %.

Cho *et al.* (2011) avaliaram a influência do pH na remoção de nitrato utilizando carvão modificado quimicamente com cloreto de trimetilamônio e perceberam que houve uma diminuição na remoção de nitrato com o aumento do pH de 3 para 6; porém, essa tendência não se manteve em condições em que o pH foi

superior a 6, ou seja, a capacidade de sorção não aumentou. De acordo com os autores, a interação eletrostática tornou-se menos importante com a elevação do pH e outras interações passaram a atuar na remoção do nitrato; a troca iônica entre o cloreto e o nitrato é uma evidência indireta disso.

Schick *et al.* (2010) realizaram um estudo de remoção de nitrato de água por sorção em zeólita modificada com HDTMA-Br e alcançaram índices de remoção de até 80 % em pouco tempo de contato sólido sorvente-líquido (menos de 1 hora). Os autores constataram ainda, que não há influência significativa na remoção do íon nitrato na presença de outros ânions, como o cloreto, sulfato e bicarbonato.

2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são as representações gráficas da 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.

Para a obtenção de uma isoterma de adsorção, uma massa de adsorvente conhecida é adicionada em um determinado volume de uma série de soluções contendo o poluente que se deseja sorver, de concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e assim, capacidade de adsorção do sólido (NASCIMENTO, 2014).

A partir dos modelos de isotermas gerados, é possível se ter noção da porosidade do sólido sorvente, se o processo ocorreu de forma favorável ou não e ainda, como são as interações soluto-sólido sorvente. Para isso, já existem algumas classificações de modelos de isotermas estabelecidas.

Segundo IUPAC (1985) as isotermas de sorção física para gases, podem ser classificadas em seis tipos característicos, sendo eles:

- Tipo I – mostram um rápido aumento na quantidade adsorvida à medida que se aumenta a pressão, até que se chega a um valor constante. É côncava em relação ao eixo da pressão relativa e é o tipo de isoterma mais comumente encontrada. Essa isoterma é característica de sólidos microporosos que apresentam superfície externa relativamente pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada;

- Tipo II – são características de sólidos adsorventes 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;
- Tipo III – isoterma convexa em relação ao eixo da pressão relativa. Este tipo de isoterma não é comum, tratando-se de uma sorção não favorável. Essas isotermas originam-se sob condições nas quais as moléculas do soluto têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não tem qualquer sentido;
- Tipo IV – esse modelo de isoterma é obtido por sólidos sorventes mesoporosos e, na maioria dos casos, exhibe uma região na qual a pressão relativa varia pouco e a quantidade adsorvida aumenta significativamente. 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;
- Tipo V – esta isoterma é bastante incomum e pode aparecer quando há utilização de sólidos adsorventes porosos. Está relacionada com a isoterma do tipo III, pois as interações entre sorvato e sorvente são muito fracas, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de pressão relativa;
- Tipo VI – esta isoterma representa a adsorção gradual em multicamadas e está associada à adsorção sobre sólidos com superfícies uniformes não-porosas.

Na Figura 2.5, encontram-se as representações das classificações das isotermas de sorção física para gases, segundo a IUPAC (1985).

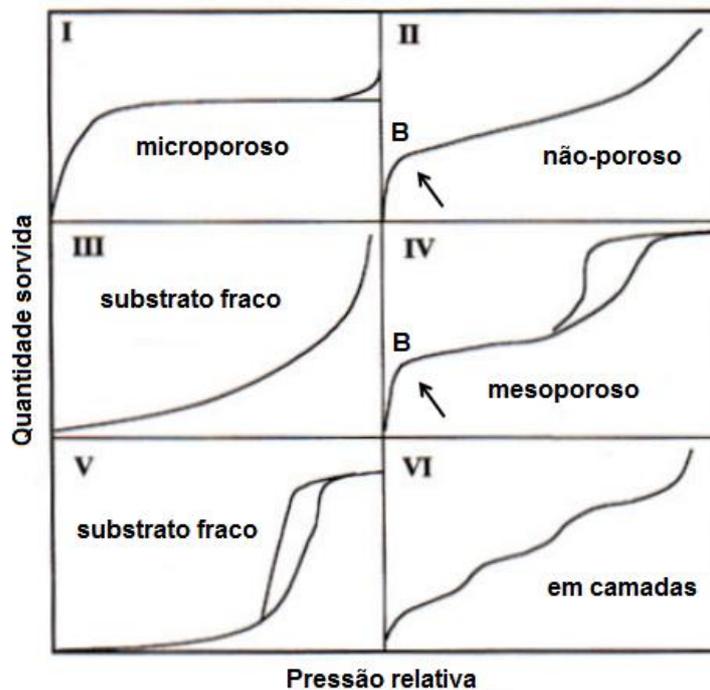


Figura 2.5: Tipos de isothermas de sorção física para gases segundo IUPAC
Fonte: Adaptado de IUPAC, 1985

Em 1960, Giles et al. (1960), propuseram uma classificação das isothermas de sorção de sistemas aquosos, sendo as representações apresentadas na Figura 2.6.

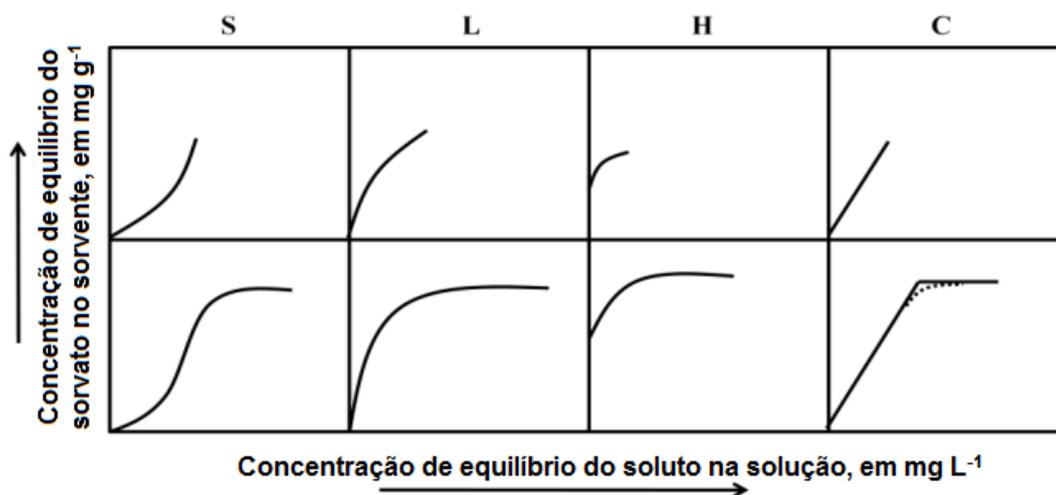


Figura 2.6: Classificação das isothermas de sorção em sistemas aquosos segundo Giles *et al.* (1960)
Fonte: Adaptada de GILES *et al.* (1960)

Percebe-se, diante das representações da Figura 2.6, que Giles *et al.* (1960) propuseram quatro classes principais de isotermas, de acordo com a natureza da inclinação da porção inicial da curva, sendo as classes:

- Isoterma S – com o aumento da concentração de soluto na solução há uma tendência a verticalização e conseqüente aumento das moléculas sorvidas, sugerindo que a afinidade entre o sorvente e o sorvato a baixas concentrações é menor que a afinidade entre o soluto e solvente, ou seja, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Isotermas deste tipo ocorrem sob condições desfavoráveis;
- Isoterma L (Langmuir) – informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto a baixas concentrações. Pode-se dizer ainda que as moléculas adsorvidas na superfície apresentam atração intermolecular particularmente forte. Isotermas deste tipo ocorrem sob condições favoráveis;
- Isoterma H (High affinity) – neste tipo de isoterma, o soluto tem uma elevada afinidade com o sólido sorvente, sendo completamente adsorvido, ou, pelo menos, não deixando nenhuma quantidade mensurável. A parte inicial da isoterma é portanto, vertical. Já a segunda etapa da curva é uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do sorvente pelo soluto. Isotermas deste tipo ocorrem sob condições extremamente favoráveis;
- Isoterma C (Partição constante) – caracterizada pela divisão constante de soluto entre a solução e o sólido, até à adsorção máxima possível, onde uma mudança abrupta de um patamar horizontal ocorre. Por ter uma inclinação constante, indica que o soluto é sorvido mais rapidamente que o solvente. Nesse tipo de curva massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, sendo a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. O processo de sorção é dito irreversível.

Muitas equações de isotermas foram propostas para ajustar os dados experimentais sobre os valores de Q_e versus C_e . Dentre essas, pode-se citar as equações de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich-Peterson.

2.3.2.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich permite descrever a adsorção favorável ou não favorável e considera a formação de múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea (FREUNDLICH, 1906; FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO, 2014). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 2.3:

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Onde:

Q_e = quantidade de adsorbato contido no adsorvente no equilíbrio, mg g^{-1}

K_F = constante relacionada à capacidade de adsorção, $(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{L mg}^{-1})^n$

C_e = concentração no equilíbrio, mg L^{-1}

n = parâmetro empírico relacionado à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, sendo a superfície do sólido sorvente mais heterogênea quanto mais seu valor se aproxima de zero. Já valores de $1/n$ no intervalo $0,1 < 1/n < 1$ representam condições de sorção favorável.

De forma geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10, sendo que quanto maior o valor de n , menor valor de $1/n$, mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, a adsorção é linear, sendo as energias idênticas para todos os sítios de adsorção. Já quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o soluto tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois, tendendo a uma adsorção desfavorável (FREUNDLICH, 1906; NASCIMENTO, 2014).

2.3.2.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume um modelo empírico de sorção de monocamada, considerando que a adsorção seja homogênea e que a adsorção das moléculas ocorre sob um número fixo e definido de sítios, todos com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais

adsorvidas pelos sítios vizinhos, conforme a Equação 2.4 (LANGMUIR, 1918; NASCIMENTO, 2014).

$$Q_e = Q_{\text{emax}} * \frac{(K_L * C_e)}{(1 + K_L * C_e)} \quad (2.4)$$

Onde:

Q_e = quantidade sorvida no equilíbrio, mg g^{-1}

Q_{emax} = constante de capacidade máxima de sorção, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, sendo que todos os sítios disponíveis foram preenchidos, mg g^{-1}

K_L = constante de Langmuir referente à energia de sorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, L mg^{-1}

C_e = concentração do íon em equilíbrio, mg L^{-1}

De maneira geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de Q_{emax} e K_L .

Diante disso, o fator de separação R_L pode ser calculado pela Equação 2.5 e, sendo o valor $R_L > 1$ a isoterma será considerada desfavorável ou favorável quando $0 < R_L < 1$.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L * C_0)} \quad (2.5)$$

Sendo:

K_L = constante de Langmuir referente à energia de sorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, L mg^{-1}

C_0 = concentração inicial adsorvato, mg L^{-1}

2.3.2.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação das duas isotermas descritas anteriormente (Langmuir e Freundlich), representada pela Equação 2.6. Esta

isoterma considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (TÓTH, 2001). Em baixas concentrações de adsorbato, a equação se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que em concentrações elevadas, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada que é característica da isoterma de Langmuir (FOO e HAMEED, 2010).

$$Q_e = Q_{\text{emax}} * \frac{(b * C_e^\gamma)}{(1 + b * C_e^\gamma)} \quad (2.6)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorbato contido no adsorvente no equilíbrio, mg g^{-1}

Q_{emax} = constante de capacidade máxima de sorção, representa a concentração das espécies adsorvidas sobre a superfície, sendo que todos os sítios disponíveis foram preenchidos, mg g^{-1}

b = constante de equilíbrio, L mg^{-1}

C_e = concentração do íon em equilíbrio, mg L^{-1}

γ = parâmetro empírico que indica a heterogeneidade do sistema. Quando γ for 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir. Alternativamente, quando C_e ou b se aproximarem de 0, a equação se reduz a isoterma de Freundlich (DWIVEDI *et al.*, 2011).

2.3.2.4 Isoterma de Redlich-Peterson

Por fim, a isoterma de Redlich-Peterson é uma mescla das isotermas de Langmuir e Freundlich, permitindo sua aplicação em sistemas homogêneos ou heterogêneos e que pode ser aplicada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração, conforme Equação 2.7 (RUTHVEN, 1984; FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO, 2014).

$$Q_e = \frac{(K_R * C_e)}{(1 + a_R * C_e^\beta)} \quad (2.7)$$

Em que:

Q_e = quantidade de adsorbato contido no adsorvente no equilíbrio, mg g^{-1}

C_e = concentração no equilíbrio, mg L^{-1}

K_R - constantes de adsorção de Redlich-Peterson, L g^{-1}

a_R = coeficiente de afinidade, L mg^{-1}

β = expoente da isoterma de Redlich-Peterson relacionado à heterogeneidade, $\beta \leq 1$.

Essa isoterma reúne características dos modelos descritos por Langmuir e Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas. Ou ainda, pode-se dizer que, quando o termo $a_R * C_e^\beta$ é muito maior que 1, o modelo aproxima-se do modelo de Freundlich quando β tende a zero (FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO, 2014).

2.3.3 Sólidos sorventes

Tendo em vista que o processo de sorção é um fenômeno cuja eficiência está relacionada às características do sólido sorvente, diversos materiais e até mesmo rejeitos industriais sólidos, vem sendo utilizados em estudos de sorção (FÉRIS, 2001; ÖZTÜRK e BEKTAS, 2004; SCHNEIDER, 2008; OLIVEIRA, 2009; ZANELLA, 2012; ZANELLA, 2015).

Oliveira (2009), por exemplo, estudou a capacidade de remoção de fenol pelo processo de adsorção estudou a modificação da bentonita com o surfactante HDTMA-Br e verificou que o sólido em questão foi eficiente na remoção do composto fenólico; porém, quando a concentração inicial de fenol é elevada, o padrão de lançamento estipulado pelo CONAMA nº 357 de 2005 não foi atingido. Zanella (2015) por sua vez, utilizou carvão ativado obtido da queima do engaço da uva como sólido sorvente na adsorção de solução contendo fenol. Quando comparado com os resultados obtidos dos ensaios de sorção utilizando o carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido do engaço da uva, a capacidade de adsorção do carvão ativado produzido apresentou maior eficiência, considerando a capacidade máxima de adsorção. Féris *et al.* (2005) propuseram modificar a superfície do carvão ativado comercial com cloreto de cálcio, afim de torná-lo

carregado positivamente favorecendo assim a sorção de ânions. Os resultados apresentaram eficiência de remoção acima de 60 %. Já Féris (2001) utilizou o rejeito piritoso proveniente do processo de jigagem do beneficiamento do carvão da Mina do Butiá do Leste – RS como sólido sorvente para remoção dos íons metálicos cobre, zinco e níquel, obtendo remoções entre 90 – 100 %. Niedersberg (2012) avaliou o potencial da casca do tungue como material adsorvente na remoção de corante azul de metileno em soluções aquosas e o estudo mostrou que a casca do tungue carbonizada e previamente tratada com cloreto de zinco foi a forma que apresentou maiores resultados nos ensaios de adsorção do corante azul de metileno, alcançando um índice de 92 %.

Especificamente para a remoção de nitrato de soluções aquosas, muitos sólidos já foram testados como sólidos sorventes. Zanella (2012) pesquisou a eficiência de remoção do íon nitrato utilizando carvão ativado comercial modificado quimicamente com cloreto de cálcio e, obteve resultados satisfatórios, atingindo remoções de aproximadamente 80 %.

Öztürk e Bekta (2004) avaliaram a remoção de nitrato utilizando como sólido sorvente sepiolite, sepiolite ativada com ácido clorídrico e escória. Nos testes iniciais, os autores já perceberam que a escória não tinha capacidade de adsorver o íon nitrato. Já com a sepiolite, obtiveram resultados muito promissores, alcançando praticamente 100 % de remoção do íon nitrato com a sepiolite ativada com ácido clorídrico.

Percebe-se que muitas são as possibilidades existentes de sólidos sorventes e, utilizar rejeitos do beneficiamento do carvão, por exemplo, que são sólidos de características superficiais distintas e capacidade de sorção elevada, contribui para minimizar os impactos ambientais causados por estes. Além disso, justifica-se pela alta geração de carvão nos estados do sul do Brasil, principalmente Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Porém, cabe salientar que não se indica a utilização de rejeitos ou escórias como material sorvente para o tratamento de água potável.

2.4 O CARVÃO MINERAL NO BRASIL

O carvão mineral foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas pelo homem, sendo um dos pilares da Primeira Revolução Industrial, quando foi utilizado na geração de vapor para movimentar máquinas. Posteriormente o carvão passou a

ser aproveitado para a produção de energia elétrica sendo, ainda hoje, a maior aplicação do mesmo no mundo, por meio das usinas termelétricas. A segunda maior aplicação do carvão mineral é a geração de calor nos processos de produção industriais (ANEEL, 2008).

Segundo a ANEEL (2008), a região sul do Brasil é a região com maior número de usinas termelétricas, localizadas próximas às áreas de mineração. De acordo com a SIECESC (2015) o setor que mais comprou carvão mineral das carboníferas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul em 2015 foi o setor elétrico.

Na Figura 2.7, partes A e B, pode ser observada a localização das carboníferas do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, os dois estados com maior número de carboníferas da região sul do Brasil.

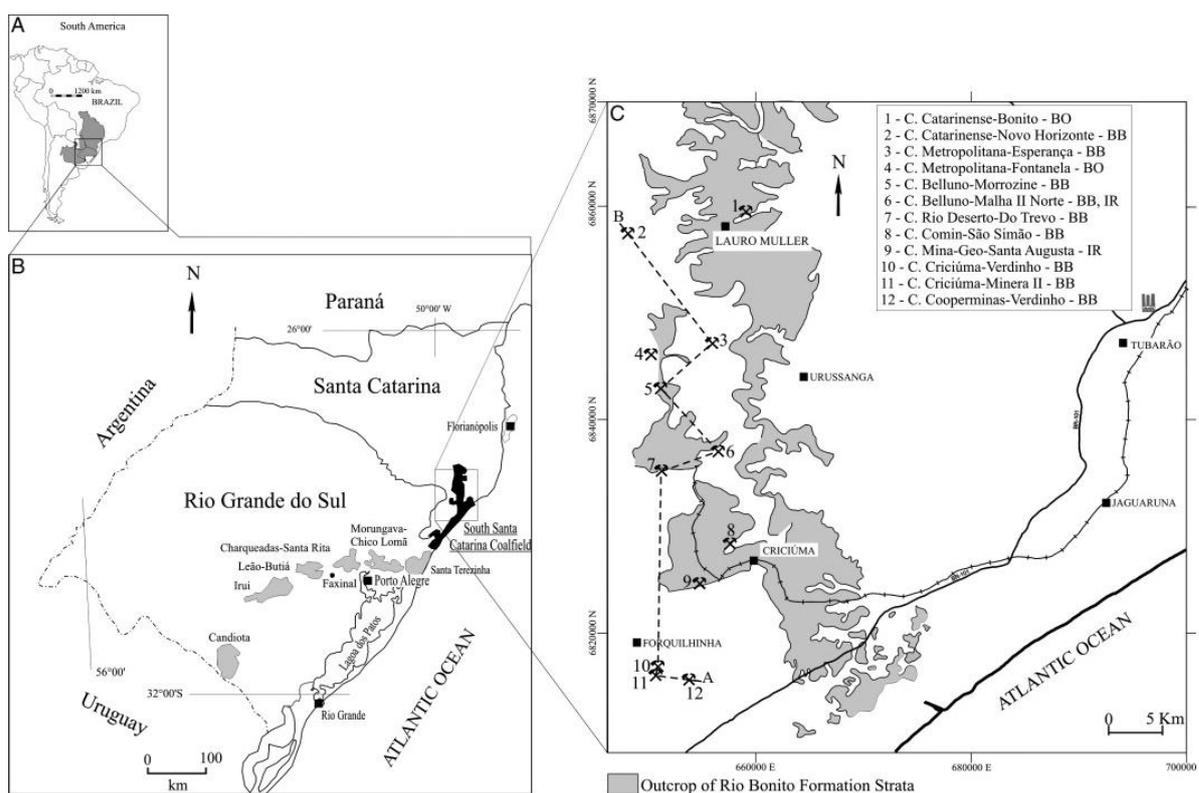


Figura 2.7: A) Localização da bacia do Paraná. B) Distribuição das regiões carboníferas no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. C) Mapa mostrando as localizações dos afloramentos do estrato Rio Bonito nos municípios de Criciúma e Lauro Müller em Santa Catarina bem como a localização das minas na região.

Fonte: Kalkreuth *et al.* (2010)

Ainda observando a Figura 2.7, agora na parte C, é possível verificar a localização de diversas carboníferas do estado de Santa Catarina, sendo que mais

de 90 % desse carvão produzido é encaminhado para queima nas termelétricas do complexo Jorge Lacerda, localizado em Capivari de Baixo (FILHO, 2014).

Um estudo realizado pela IEA (2012) estimou que de 2002 a 2030 haveria um crescimento no consumo de carvão de 1,5 % por ano. De acordo com a BP (2015) nos últimos 10 anos houve um crescimento anual de 2,1 % no consumo de carvão, porém, em 2015, houve uma redução 1,8 %. Sabe-se ainda, que o carvão é a fonte mais utilizada para geração de energia elétrica no mundo, correspondendo a 41 % da produção total (WCI, 2005; IEA, 2012).

Na Figura 2.8 é apresentada a produção anual de carvão ROM (*Run of Mine*) nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e a distribuição percentual da produção do carvão ROM do ano de 2015 pelos estados do sul do Brasil.

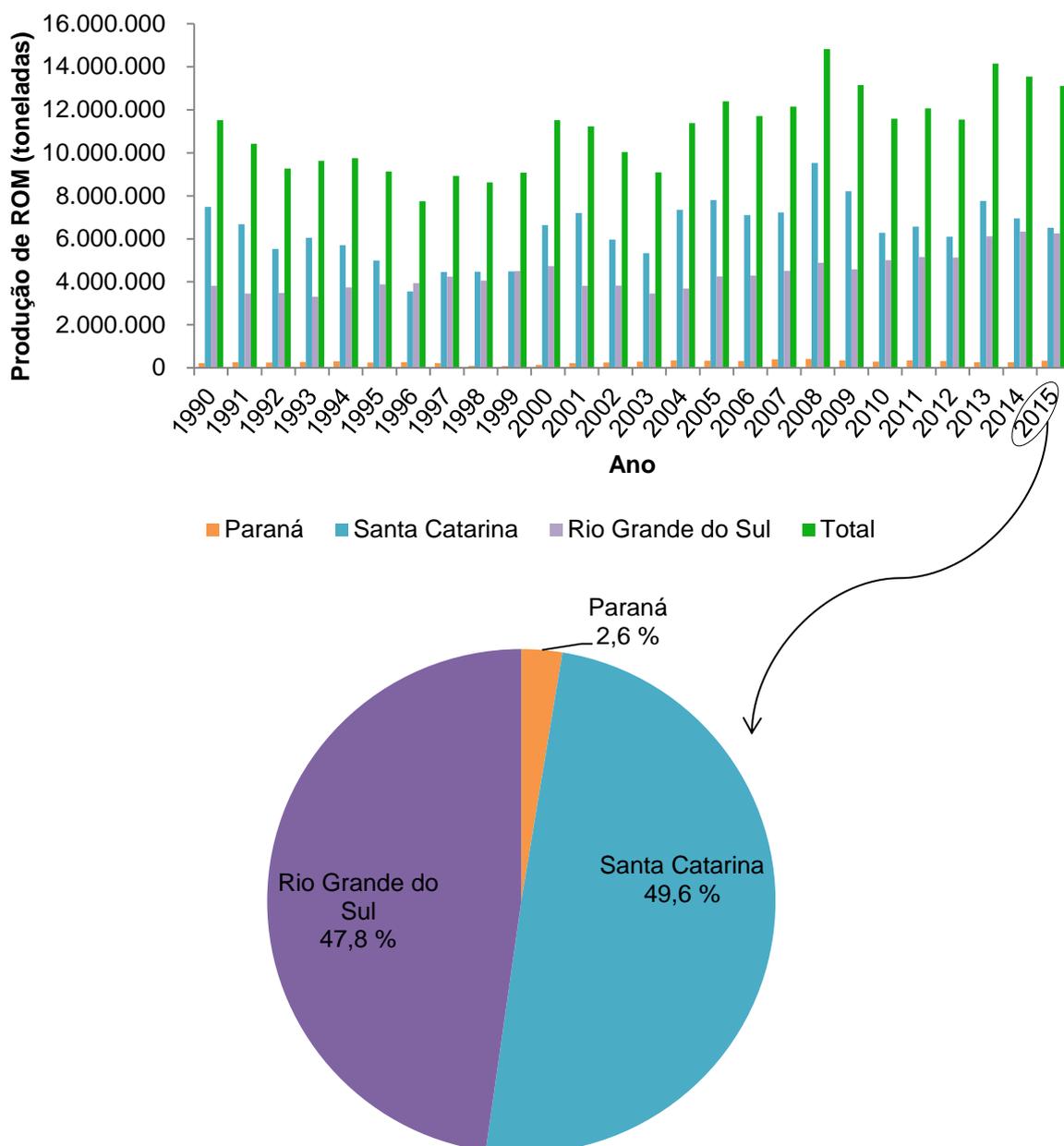


Figura 2.8: Produção anual de carvão ROM nos estados de Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e a distribuição percentual da produção do carvão ROM no ano de 2015 pelos estados do sul do Brasil

Fonte: Adaptada de SIECESC (2015)

Percebe-se, diante da Figura 2.8, que a partir do ano 2000 houve um crescimento na produção do carvão ROM, o que vem ao encontro do aumento global na década 2002-2012 de consumo de carvão, apontado por Bukhari *et al.* (2015). É possível notar ainda que, desde 1990, o estado de Santa Catarina foi o maior produtor de carvão ROM dos três estados, chegando a ter 49,6 % da produção total do sul do Brasil no ano de 2015.

Como apresentado, do total de carvão ROM gerado, o estado de Santa Catarina sempre teve a maior produção do sul do Brasil. Na Figura 2.9, é possível verificar o percentual de carvão ROM produzido somente por Santa Catarina desde 1990.

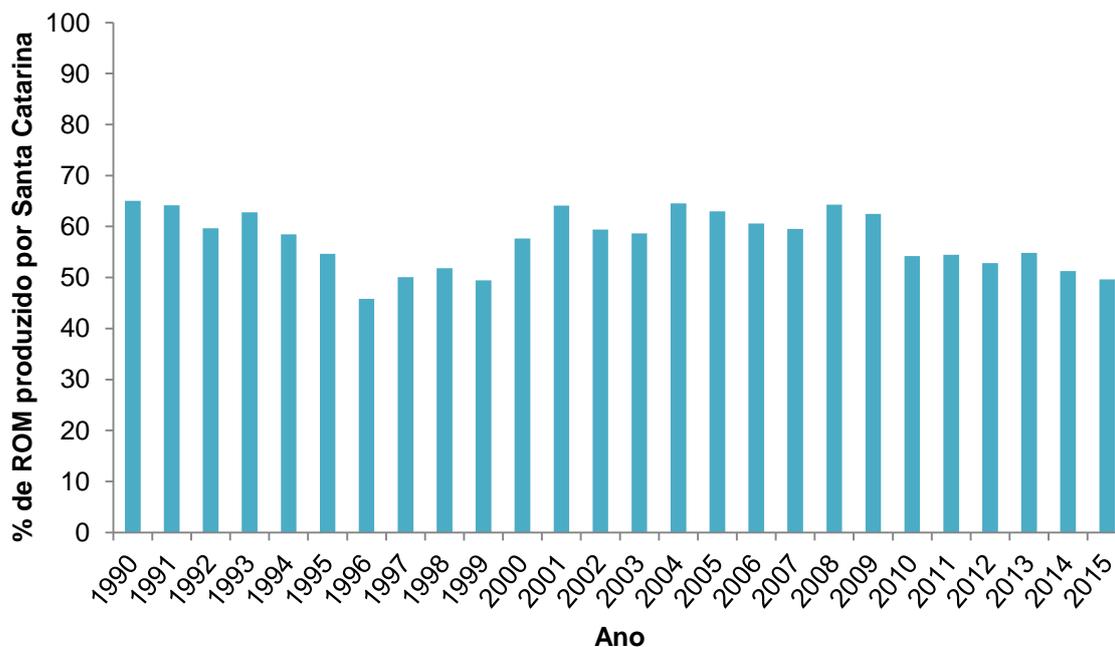


Figura 2.9: Percentual anual de carvão ROM produzido por Santa Catarina, levando em consideração o total produzido na região sul do Brasil
Fonte: Adaptada de SIECESC (2015)

Diante dos dados da Figura 2.9, é possível observar que a produção de carvão ROM do referido estado praticamente não baixou de 50 % da produção total de carvão do sul do Brasil no período mostrado.

2.4.1 Rejeitos gerados no processo de produção de carvão

O carvão mineral é formado por carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e traços de outros elementos, associados ao minério e às rochas de onde foi extraído. Esses minérios e rochas possuem materiais inertes incombustíveis, o que gera as cinzas no momento da queima do carvão. A separação desse material auxilia na qualidade do carvão bruto extraído da mina, melhorando assim o rendimento do carvão no seu uso final. O processo de separação do material indesejado do carvão bruto chama-se beneficiamento e, desta operação resultam

duas frações: o produto e o rejeito. O produto é encaminhado para as usinas termelétricas ou outras indústrias e o rejeito para os depósitos de rejeito.

Porém, as atividades de extração e beneficiamento do carvão geram quantidades extremamente elevadas de resíduos sólidos. O carvão extraído nas minas é enviado às usinas de beneficiamento, sendo que para cada tonelada de carvão ROM processado, são gerados cerca de 65 % de resíduos sólidos. Esses rejeitos são depositados em módulos de rejeitos, que são aterros controlados, localizados próximos às áreas de mineração e constituídos basicamente de materiais carbonosos e minerais sem valor comercial (BELOLLI *et al.*, 2002)

Na Figura 2.10 encontra-se um fluxograma simplificado das etapas do beneficiamento do carvão. A parte demarcada em vermelho no fluxograma corresponde ao rejeito que foi utilizado nesse trabalho.

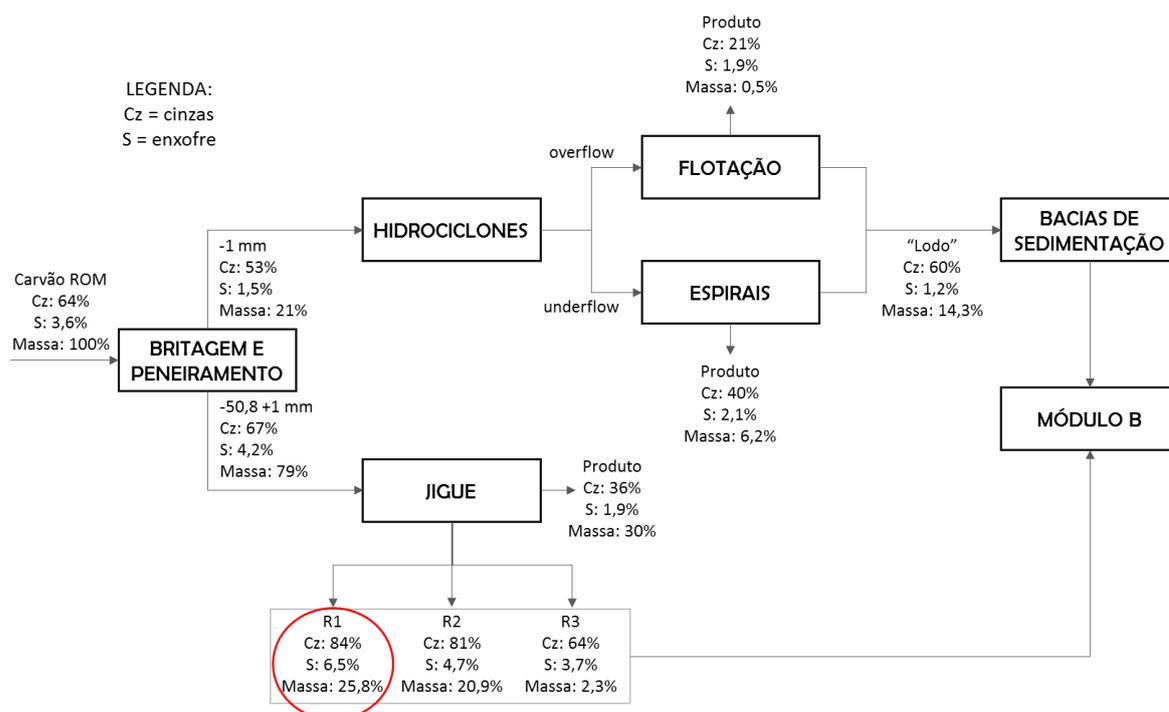


Figura 2.10: Fluxograma simplificado do beneficiamento do carvão, destaque para o rejeito do beneficiamento utilizado neste estudo (R1)

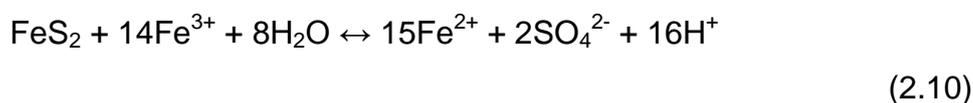
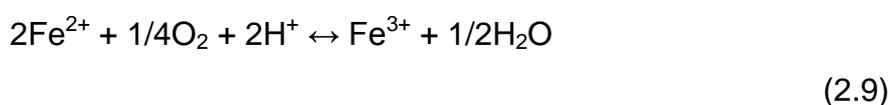
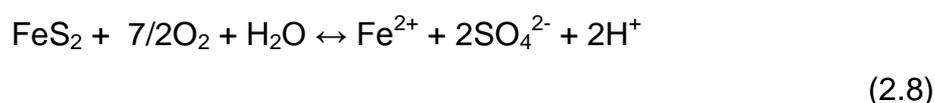
Fonte: Adaptada de Filho (2014)

Estima-se que em 2013 foram geradas cerca de 5 milhões de toneladas de resíduos sólidos no processo de beneficiamento do carvão, sendo desse total cerca de 80 % provenientes das carboníferas de Santa Catarina (ABCM, 2012). Segundo estudo realizado por Filho (2009) na Carbonífera Criciúma S/A - Unidade de

Mineração II – Verdinho, localizado em Forquilha, da massa total de minério inicial, que é beneficiada por jig, processo de concentração do minério realizado pela agitação da água, somente 30 % sai do balanço de massa como produto, sendo o restante descartado sob forma de resíduo sólido, Rejeito 1, Rejeito 2 e Rejeito 3. Esses resíduos são classificados de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004b) como um resíduo sólido não perigoso Classe II – não inerte. Segundo dados do Centro Tecnológico do Carvão Limpo (2013 apud FILHO, 2014), a Carbonífera Criciúma S/A possui 15 milhões de toneladas de rejeito em depósitos controlados.

Tendo em vista a crescente preocupação com questões ambientais, verifica-se a necessidade de estudar aplicações para esses resíduos sólidos produzidos com o beneficiamento do carvão, bem como minimizar os impactos destes sobre o meio ambiente, uma vez que na presença de água e oxigênio esses rejeitos podem ser oxidados originando a drenagem ácida de mina (DAM) (NASCIMENTO *et al.*, 2002).

No caso de Santa Catarina, o maior dano ocasionado pela DAM é o risco de contaminação de águas superficiais, subterrâneas e solos. A drenagem ácida de mina é caracterizada por ser uma água de pH baixo e apresentar concentrações de metais como ferro, zinco, manganês, alumínio, chumbo, mercúrio, cádmio, cálcio e magnésio. A DAM é formada a partir da reação de oxidação entre a água e minerais que contém enxofre, como a pirita (FeS_2), do processo de lixiviação, dissolução dos metais e exposição ao ar e água (DEORKAR e TAVLARIDES, 1998; FÉRIS, 2001; WCI, 2005). A DAM, geralmente ocorre em áreas de depósitos de rejeitos ou minas abandonadas, onde ocorreram atividades extrativas de minerais contendo enxofre. A DAM é formada a partir da oxidação natural dos minerais sulfonados em meio aquoso, formando o ácido sulfúrico e dissolvendo os metais. Nas equações 2.8, 2.9 e 2.10 podem ser observadas as reações de oxidação da pirita, formando posteriormente a drenagem ácida (DEORKAR e TAVLARIDES, 1998):



Este ácido formado dissolve outros metais pesados que são encontrados nos minerais. Existem métodos de gestão de minas que podem minimizar os problemas ocasionados pela DAM, que implicam em projetos visando evitar a formação da DAM, impedindo a presença de água ou oxigênio próximo de materiais geradores do ácido. E, quando isso não é possível, existem formas para se tratar o efluente ácido formado, que envolve a instalação de uma estação de tratamento, onde é dosado inicialmente cal para neutralizar o ácido e posteriormente o efluente é encaminhado para tanques de decantação onde são removidos os metais. A grande desvantagem desse processo é o grande volume do lodo gerado e o consumo de agente alcalino (DEORKAR e TAVLARIDES, 1998; FÉRIS, 2001).

Porém, durante anos de extração mineral, não houve fiscalização efetiva ou os cuidados necessários durante a exploração das minas ou descarte dos rejeitos realizado pelas carboníferas. Com isso, sabe-se que águas superficiais, subterrâneas e solos do estado de Santa Catarina estão contaminados devido ao impacto ambiental ocasionado pela DAM. Estima-se que uma área superior a 6.000 ha foi comprometida pelo impacto ambiental, além dos recursos hídricos locais. Estudos demonstraram que as águas superficiais das bacias dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga, apresentam pH reduzidos, altas concentrações de metais e sulfato (FILHO, 2014; SIECESC, 2015).

Com a contaminação das águas, organismos aquáticos podem sofrer com a contaminação por metais pesados. Por serem bioacumulativos, os metais podem ocasionar alterações na fisiologia, alterações bioquímicas ou mudanças histológicas e morfológicas. Além disso, os seres humanos também podem sofrer com doenças oriundas de intoxicação por metais, ingerindo alimentos contaminados por estes ou até mesmo bebendo água contendo traços de metais. Alguns metais em baixas concentrações são essenciais a certos organismos como o ferro, manganês, zinco, cobre, cromo e níquel, considerados micronutrientes de certos vegetais. Porém, quando as concentrações se tornam excessivamente elevadas estes mesmos elementos podem se tornar nocivos aos mesmos organismos (FÉRIS, 2001; MANAHAN, 2005; KABATA-PENDIAS, 2011).

Por tanto, é de extrema importância a busca de alternativas viáveis para minimizar os impactos causados por esses rejeitos gerados no beneficiamento do carvão.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Primeiramente, o sólido a ser estudado foi preparado e caracterizado, sendo realizados, posteriormente, ensaios preliminares avaliando a capacidade adsorptiva do mesmo frente ao íon nitrato em solução aquosa, sem e com modificações superficiais.

Em seguida, com o sólido que atingiu melhor resultado nos ensaios preliminares, foram realizados os ensaios de sorção de pH, tempo de residência, concentração de sólido sorvente e isoterma, visando encontrar as condições ideais de operação do ensaio de sorção em batelada para remoção do íon nitrato.

Em um terceiro momento, o sólido sorvente em questão foi utilizado para remover íons de um efluente real.

Por fim, foi testada a capacidade de reaproveitamento da solução modificadora, visando reduzir custos e impacto ambiental.

3.1 MATERIAIS

O sólido sorvente utilizado neste estudo foi o rejeito R1 proveniente do beneficiamento de carvão da Unidade de Mineração II – Verdinho da Carbonífera Criciúma S/A de Santa Catarina. Além disso, foram empregados:

- hidróxido de potássio (Vetec) 4000 mg L^{-1} ;
- cloreto de cálcio (Synth) 4000 mg L^{-1} ;
- hidróxido de sódio (Synth) 4000 mg L^{-1} e 3 M;
- brometo de hexadeciltrimetilamônio (Sigma-Aldrich Brasil LTDA) 60 mM e soluções diluídas;
- hidróxido de sódio (Synth) e ácido sulfúrico (Anidrol) 0,1 M;
- ácido clorídrico (Vetec) 1 M;
- nitrato de sódio (Vetec) $15 \text{ mg L}^{-1}(\text{NO}_3^-)$;
- triclorometano para conservação da solução de nitrato.

Para os ajustes de pH foram utilizadas soluções hidróxido de sódio (Synth) e ácido sulfúrico (Anidrol) 0,1 M.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram:

- britador de rolos (Maqbrit);
- agitador eletromagnético (Bertel);
- estufa (DeLeo);
- bomba a vácuo (Prismatec);
- forno mufla (Quimis);
- agitador magnético (Fisaton);
- pHmetro (Ion);
- agitador Wagner (Marconi);
- agitador orbital (Cientec);
- centrífuga (Cientec);
- UV-visível (Thermo Fisher Scientific).

3.3 SÓLIDO SORVENTE

O sólido sorvente utilizado neste estudo foi um rejeito bruto, denominado R1, proveniente do beneficiamento de carvão da Unidade de Mineração II – Verdinho da Carbonífera Criciúma S/A, Santa Catarina. Na Figura 3.1 pode ser observada a localização da referida carbonífera.



Figura 3.1: Vista superior da área ocupada pela Carbonífera Criciúma S/A, Santa Catarina
Fonte: Adaptada de Filho (2009)

O rejeito utilizado neste estudo foi fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Ambiental e Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O sólido foi

amostrado no ano de 2015 no local demarcado pela palavra “módulo” na Figura 3.1 e, esse módulo de rejeitos recebe os rejeitos R1, R2 e R3 demonstrados no fluxograma da Figura 2.10. O rejeito utilizado em todo este estudo foi proveniente da mesma coleta.

3.3.1 Preparo do sólido sorvente

O rejeito R1 foi triturado em britador de rolos e a granulometria desejada de 2,83 a 1,68 mm foi separada, que corresponde a granulometria 7x12, tamanho este comum no carvão ativado comercial. Posteriormente, o sólido foi lavado com água corrente e água destilada e seco em estufa a 100 °C por 24 horas. Após esta etapa, o sólido R1 foi calcinado a 700 °C em forno mufla por 3 horas, a fim de eliminar qualquer resquício de matéria orgânica, visando também aumentar a área superficial do mesmo. Após esse processo, o sólido passa a ser denominado R1C. Nas Figuras 3.2 e 3.3 encontram-se imagens dos sólidos R1 e R1C, respectivamente.



Figura 3.2: Imagem do rejeito bruto R1
Fonte: Próprio autor



Figura 3.3: Imagem do rejeito R1C
Fonte: Próprio autor

3.3.2 Modificações químicas superficiais do sólido

Com a finalidade de melhorar a capacidade de sorção do rejeito, realizaram-se algumas modificações químicas na superfície do mesmo. Na Tabela 3.1 encontra-se, resumidamente, os ensaios que foram realizados. Os ensaios que utilizaram o sólido sorvente A até o sólido sorvente E citados na referida tabela foram ditos ensaios preliminares.

Tabela 3.1: Ensaios de modificação superficial realizados

SORVENTE	FORMA UTILIZADA DO SÓLIDO R1
A	R1 triturado, lavado, seco e peneirado
	- Modificado com NaOH 4000 mg L ⁻¹
B	- Modificado com KOH 4000 mg L ⁻¹
	- Modificado com CaCl ₂ 4000 mg L ⁻¹
C	Sintetizado com NaOH 3 M
D	Calcinado e sintetizado com NaOH 3 M
E	- Calcinado e sintetizado com NaOH 3 M e modificado com HDTMA-Br 60 mM a 23 °C
	- Calcinado e sintetizado com NaOH 3 M e modificado com HDTMA-Br 60 mM a 45 °C
F	Calcinado e modificado com HDTMA-Br 60 mM a 23 °C

3.3.2.1 Ensaio preliminares

Para a modificação do sólido sorvente B referido na Tabela 3.1, foram realizadas modificações químicas superficiais com soluções de cloreto de cálcio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio na concentração de 4000 mg L^{-1} , sendo que o sólido R1 ficou em contato com cada solução, em agitador Wagner, por 2 horas. Em seguida o rejeito foi separado por filtração a vácuo e o sólido foi seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas (HARO, 2011; ZANELLA, 2012).

A partir de informações acerca de características da composição do R1, amostras foram preparadas através de síntese com hidróxido de sódio 3 M a fim de se obter uma zeólita. No procedimento, 100 g de R1 foram adicionados a 600 mL de hidróxido de sódio 3 M e a mistura foi colocada na estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas em frasco de 1 L fechado. Após o tempo, separou-se o rejeito por filtração a vácuo e o sólido foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas (CARDOSO, 2016). Este sólido foi denominado C de acordo com a Tabela 3.1. Além disso, foi realizada a síntese com hidróxido de sódio 3 M utilizando 100 g de R1C, correspondendo ao sólido sorvente D da referida Tabela.

Além disso, após a síntese com hidróxido de sódio 3 M, foi realizada modificação da superfície do rejeito com solução 60 mM de HDTMA-Br. Para isso, o sólido mantido em agitação com a solução por 24 horas nas temperaturas ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) e $45 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o agitador Wagner e uma incubadora refrigerada com agitação orbital, respectivamente. Transcorrido o tempo de contato, procedeu-se com a separação e secagem da mesma forma mencionada anteriormente (XI, 2010; STOLL, 2013; CARDOSO, 2016). O sólido obtido neste processo foi denominado E, segundo a Tabela 3.1.

3.3.2.2 Modificação química superficial utilizando solução de HDTMA-Br

A modificação realizada no sólido sorvente F citado na Tabela 3.1 foi adaptada das metodologias citadas por Xi (2010), Fungaro e Borrely (2012) e Stoll (2013), sendo que a superfície do rejeito foi modificada com uma solução de HDTMA-Br. Para isso, 10 g de R1C foram adicionadas a 200 mL da solução do tensoativo com concentração de 60 mM. O sólido foi mantido sob agitação (28 ± 2

rpm) com a solução por 24 horas em temperatura ambiente (23 °C), utilizando o agitador Wagner. Transcorrido o tempo de contato, realizou-se a separação do sólido por centrifugação e o mesmo foi seco a 100 °C em estufa por 24 horas. Após a secagem, o sorvente foi macerado com auxílio de graal e pistilo e, posteriormente, peneirado, obtendo-se sólidos de granulometria entre 0,1 e 0,2 mm. O rejeito R1C modificado com HDTMA-Br passará a ser denominado no presente trabalho de R1CM. A solução remanescente da centrifugação foi armazenada para estudo futuro.

Na Figura 3.4 pode ser observada uma imagem do rejeito R1CM após as modificações citadas.

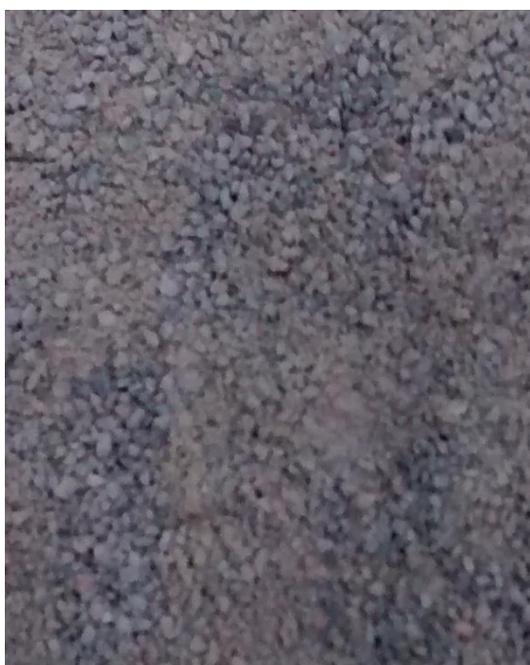


Figura 3.4: Imagem do rejeito R1CM
Fonte: Próprio autor

A concentração micelar crítica do HDTMA-Br é $0,9 \text{ mM L}^{-1}$, sendo assim, a concentração de surfactante utilizada para modificar a superfície do sólido foi aproximadamente 67 vezes maior do que a concentração micelar crítica, havendo assim, formação de bicamada do surfactante na superfície do sólido, ou seja, os monômeros do surfactante aderem-se na superfície do sólido e o restante formam micelas, que são compostos de características polares e apolares (LI *et al.*, 2008).

3.3.2.3 Modificação química superficial com solução remanescente de HDTMA-Br

Após a modificação realizada no item 3.3.2.2, 200 mL do clarificado foram adicionados a 10 g de R1C e procedeu-se com a agitação de 28 ± 2 rpm por 24 horas em temperatura ambiente (23 °C), utilizando o agitador Wagner. Após, realizou-se a separação do sólido por centrifugação e o sólido foi seco a 100 °C em estufa por 24 horas. Em seguida o sólido foi macerado e peneirado. O rejeito R1C modificado com HDTMA-Br remanescente foi denominado R1CMR.

Além disso, foram determinados os parâmetros de brometo, por cromatografia iônica (cromatógrafo de íons Dionex, modelo ICS 500) e ainda, foi determinada a concentração de substâncias reativas ao azul de metileno, segundo metodologia 5540C do Standard Methods (U. S. EPA, 2010). Ambas as análises foram realizadas na Universidade Feevale.

Na Figura 3.5 encontra-se um esquema resumido dos processos e das modificações superficiais realizadas no sólido sorvente que foi utilizado nos ensaios seguintes deste estudo, bem como as respectivas nomenclaturas que foram estabelecidas.

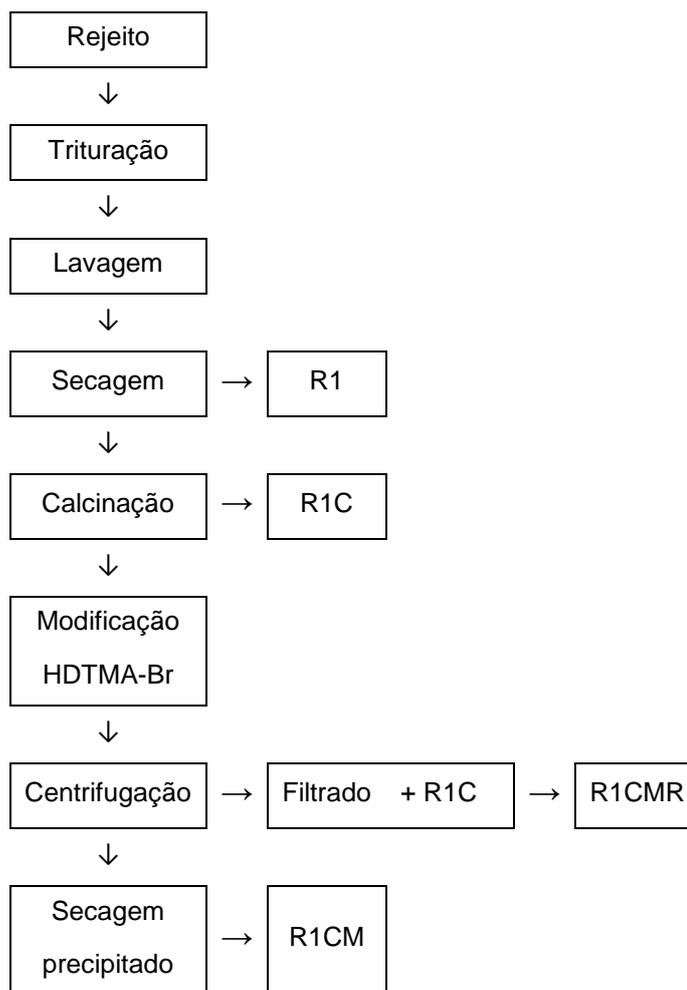


Figura 3.5: Esquema dos processos e das modificações realizadas no rejeito R1

Fonte: Próprio autor

3.3.2.4 Modificação química superficial variando a concentração de HDTMA-Br

Foram realizadas modificações superficiais utilizando diferentes concentrações do agente tensoativo. Foram testadas modificações com soluções de HDTMA-Br nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mM. O processo de modificação foi o mesmo descrito no item 3.3.2.2, onde 10 g de R1C foram adicionadas a 200 mL da solução do tensoativo sendo o sistema mantido sob agitação (28 ± 2 rpm) por 24 horas em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando o agitador Wagner. Após, realizou-se a separação do sólido por centrifugação e o mesmo foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 24 horas. Após a secagem, o sorvente foi macerado com auxílio de graal e pistilo e, posteriormente, peneirado.

3.3.3 Caracterização do sólido sorvente

O sólido utilizado como sorvente se trata de um rejeito de composição química bastante heterogênea. Na Tabela 3.2 encontra-se a relação das análises que foram realizadas para a caracterização do sólido utilizado neste estudo.

Tabela 3.2: Relação das análises de caracterização realizadas

	R1	R1C	R1CM	R1CMR
Densidade Aparente	*	*	*	*
Massa Específica	*	*	*	*
Área Superficial	*	*	*	*
Porosidade	*	*	*	
CTC	*			
MEV-EDS	*	*	*	
PCZ	*	*	*	
Potencial Zeta	*	*	*	
DRX	*	*	*	*
FRX	*			
TG	*	*	*	*

Fonte: Próprio autor

3.3.3.1 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada conforme a metodologia baseada na norma ASTM D2854-96. O procedimento consiste em verificar a razão que existe entre a massa do rejeito presente em um volume pré-determinado, no caso 50 mL. A densidade aparente foi determinada pela Equação 3.1:

$$d_a = \frac{\text{massa do rejeito (g)}}{\text{volume ocupado (mL)}} \quad (3.1)$$

3.3.3.2 Massa específica

A determinação da massa específica do rejeito está baseada no volume de água que é deslocado quando certa quantidade de rejeito é adicionada ao volume inicial de água. O procedimento foi realizado em proveta de 100 mL, sendo completado o volume a 50 mL com água destilada e, em seguida adicionando uma

massa conhecida do rejeito. Verificou-se o volume de água que foi deslocado pela adição do sólido. A massa específica foi calculada pela Equação 3.2.

$$\rho = \frac{\text{massa do rejeito (g)}}{\text{volume final (mL)} - \text{volume inicial (mL)}} \quad (3.2)$$

3.3.3.3 Determinação da Área Superficial: Análise Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A determinação da área superficial foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando o equipamento NOVA 1000e Surface Area e Pore Size Analyzer da Quantachrome Instruments. No pré tratamento foi feito vácuo por 1 hora a 300 °C. O gás usado foi o nitrogênio devido a sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos.

3.3.3.4 Determinação da porosidade e diâmetro dos poros

A técnica para determinação da porosidade consistiu em desgaseificar a amostra e, em seguida, submetê-la a uma atmosfera de gás nitrogênio a diferentes pressões. Com os dados obtidos, é possível gerar as isotermas de adsorção e dessorção. Foi possível ainda verificar o tamanho dos poros. As análises de porosidade foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando o equipamento NOVA 1000e Surface Area e Pore Size Analyzer da Quantachrome Instruments.

3.3.3.5 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um parâmetro extremamente utilizado para prever a retenção e troca de cátions de sólidos. O uso de soluções extratoras compostas por um único cátion apresenta-se vantajoso na estimação da CTC, por isso, neste estudo, utilizou-se uma 50 mL de solução de acetato de amônio 0,1 M para 0,5 g de R1. Em seguida, realizou-se agitação em agitador orbital a 135

rpm por 24 horas. Após esse período, o sistema foi centrifugado e encaminhado para análise de amônio por cromatografia iônica. Além disso, a solução inicial de acetato de amônio 0,1 M também foi analisada. As análises foram realizadas na Universidade Feevale em cromatógrafo de íons da marca Dionex, modelo ICS 500. Os resultados, em mg de $\text{NH}_4^+ \text{L}^{-1}$, permitiram calcular posteriormente a quantidade de amônio trocável com o rejeito, diminuindo-se a concentração de amônio inicial da concentração de amônio após o contato com o R1, relacionando-se a diferença com a massa de sólido utilizada e o volume inicial de solução extratora.

3.3.3.6 Análise de MEV-EDS

As análises MEV-EDS foram realizadas em microscópio eletrônico TM 3000 Tabletop Microscope da HITACHI no Laboratório de Design e Seleção de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O microscópio eletrônico acoplado com espectroscopia por energia dispersa permitiu avaliar semi-quantitativamente a composição elementar do rejeito. Antes de serem submetidas à análise de MEV-EDS, as amostras que foram secas à temperatura ambiente por 72 horas.

3.3.3.7 Determinação do ponto de carga zero (PCZ) e potencial Zeta

A determinação do PCZ do sólido foi realizada neste estudo pelo método denominado experimento dos 11 pontos. O procedimento para determinação do PCZ consistiu na mistura de 50 mg do sólido e 50 mL de água que tem o pH inicial ajustados em 11 valores diferentes (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), com soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,1 M. A mistura é agitada em agitador orbital a 125 rpm a temperatura constante (25 °C) por 24 horas e, após o período de equilíbrio, foi medido novamente o pH da mistura. O valor do PCZ foi obtido traçando-se um gráfico pH final *versus* pH inicial e calculando-se a média entre os pontos que tendem a um mesmo valor (REGALBUTO e ROBLES, 2004; SILVA *et al.*, 2010).

A análise do potencial Zeta foi realizada em parceria com a Universidade Luterana do Brasil, sendo as análises de Potencial Zeta feitas no equipamento Zeta Plus Brookhaven Instruments Corporation ZEEtm, modelo 500. Foram realizadas 3 medidas de potencial zeta dos sistemas R1/água potável de Porto Alegre, R1C/água potável de Porto Alegre e R1CM/água potável de Porto Alegre em função do pH

para cada condição. Foram utilizadas partículas com granulometria inferior a 325 malhas Tyler, em solução de nitrato de potássio 10^{-3} M.

3.3.3.8 Espectroscopia de difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras R1, R1C e R1CM foram obtidos utilizando difratômetro de raios X Bruker D2 Phaser, usando radiação Cu- α , para o ângulo de difração 2θ , onde θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^{\circ}$), entre 5 e 55° , com passo de 0,02 por segundo. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.3.3.9 Espectrometria de fluorescência por raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise química multielementar que permite identificar um grande número de elementos químicos em amostras sólidas. A caracterização por fluorescência de raios X no rejeito R1 foi determinada por pesquisadores do grupo de pesquisa, sendo o resultado expresso em percentual de metais sob forma de óxido. Para a realização das análises utilizou-se espectrofotômetro modelo XRF-1180 da marca Shimadzu e, segundo Cardoso (2016), no preparo das amostras, pesou-se 3 g e adicionou-se 3 g de ácido bórico, sendo esses materiais homogeneizados e cominuídos com graal e pistilo. Após, foi realizada a conformação do material na forma de um disco circular de aproximadamente 4 cm de diâmetro, com auxílio de uma prensa uniaxial de 40 MPa. A amostra foi então levada ao aparelho de FRX, onde foram feitas as leituras. (CARDOSO, 2016).

3.3.3.10 Análise termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica a amostra foi suspensa em uma balança e o peso foi monitorado durante o aquecimento ou resfriamento controlado. Diante dos dados de peso em cada instante de tempo e em cada temperatura avaliada, foi possível deduzir perdas de massa pelas curvas TG e DTG (diferencial térmica), e medir as variações térmicas características das transformações. Para as análises de TG foi utilizada a termo balança da marca Mettler Toledo, modelo TG/SDTA 851e,

na faixa de temperatura de 20 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. E as análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O procedimento empregado foi similar ao de Xi *et al.* (2010), que realizaram estudos termogravimétricos para caracterizar argilominerais modificados com HDTMA-Br e avaliaram a capacidade de sorção de nitrato utilizando este sólido sorvente modificado. Utilizaram a Equação 3.3 para estimar a quantidade máxima e mínima teórica de tensoativo que foi efetivamente aderido ao argilomineral.

$$X = \frac{S * 10^5}{76,4 * (M - y) * (100 - S)} \quad (3.3)$$

Onde:

X = quantidade de tensoativo carregado por grama de sólido

M = peso molecular do tensoativo (364,45 g)

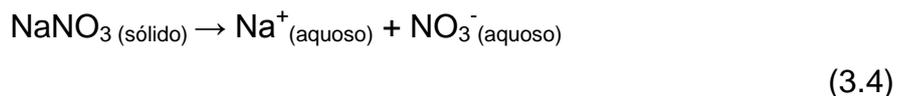
S = perda de massa do tensoativo no sólido (%)

y = 0 (se todos os íons de Br permanecem) ou 80 (se nenhum íon de Br permanecem), peso molecular Br = 80 g

Seguindo a mesma linha dos autores citados, realizaram-se ensaios de TGA com a finalidade de se obter os valores máximos e mínimos de tensoativo que poderia ser carregado, a fim de se aperfeiçoar a concentração inicial de HDTMA-Br utilizada.

3.4 SOLUÇÃO SINTÉTICA

Como sorvato utilizou-se o ânion nitrato, sendo que para isso, empregou-se o nitrato de sódio (NaNO₃) P.A. (Dinâmica, 99 %) no preparo das soluções. O nitrato de sódio é um reagente químico cristalino, inodoro e incolor, com massa molecular de 84,99 g mol⁻¹. É um sólido extremamente solúvel em água (92,1 g/100 mL de água a 25°C), sendo facilmente dissociado conforme a Equação 3.4:



3.4.1 Preparo da solução de nitrato de sódio

O nitrato de sódio foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas. Em seguida, foram preparados 2000 mL de uma solução estoque de nitrato de concentração 1000 mg L⁻¹. Para isso, 2,769 g do sal foram dissolvidos em água destilada e, para uma melhor conservação, foram adicionados 4 mL de triclorometano, sendo em seguida o conteúdo avolumado para 2000 mL. Essa solução estoque manteve-se sempre refrigerada (U. S. EPA, 1994).

Em todos os ensaios realizados, com exceção do estudo das isotermas, foi utilizada uma solução de nitrato de sódio de 15 mg L⁻¹ como sorvato, preparada a partir de diluição da solução estoque.

3.4.2 Método analítico para determinação de nitrato por espectroscopia de UV-VIS

Realizou-se a varredura do comprimento de onda ideal para determinação do íon nitrato por espectrometria de UV-visível (Thermo Fisher Scientific). A partir do comprimento de onda ideal (210 nm), construiu-se a curva de calibração. Os padrões da curva de calibração foram preparados a partir de diluições da solução estoque de nitrato em água destilada. Foram realizadas as leituras das absorvâncias dos padrões e, posteriormente das amostras, após acidificação com HCl 1 M, conforme procedimento 4500 B citado no U. S. EPA (2010). Além disso, foi realizada a leitura da absorvância da solução padrão inicial utilizada em cada processo de sorção realizado.

A curva de calibração do padrão de nitrato, utilizada na quantificação dos ensaios deste estudo, pode ser observada na Figura 3.6.

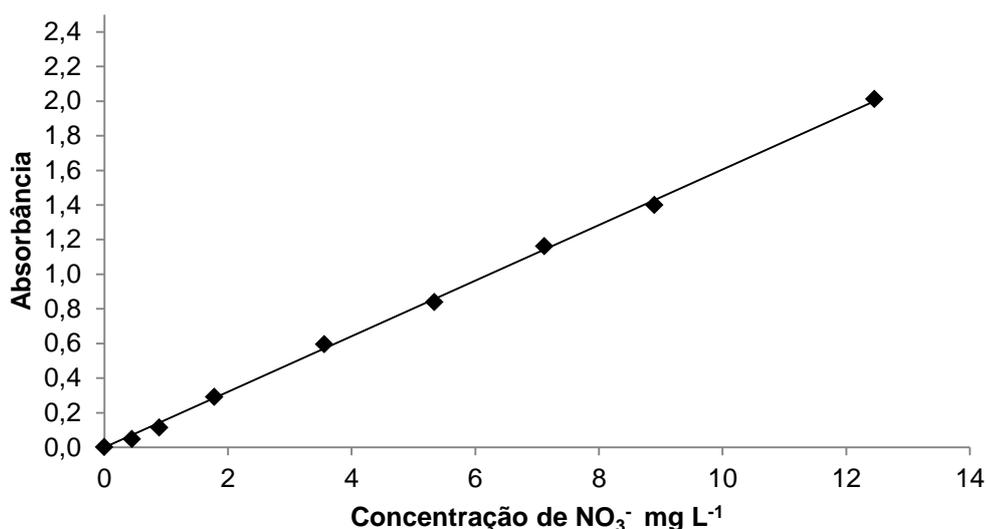


Figura 3.6: Curva de calibração para quantificação de nitrato em solução aquosa por espectroscopia de UV-Visível, $\lambda = 210 \text{ nm}$, $R^2 = 0,9991$; equação: $y = 0,1605x$

Fonte: Próprio autor

A partir da equação obtida pela curva de calibração, pode-se converter a absorbância de cada ensaio em concentração de nitrato.

De acordo com estudo já realizado por Zanella (2012), utilizando o mesmo equipamento, o mesmo comprimento de onda e mesmo analito, é sabido que o limite de detecção do método é de $0,631 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de quantificação é de $1,892 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5 ESTUDOS DE SORÇÃO

Todos os ensaios descritos a seguir foram realizados em duplicata. Além disso, um branco nas mesmas condições operacionais, porém com água ao invés da solução de nitrato foi feito em cada etapa de sorção estudada, uma vez que o sólido sorvente deixava o líquido turvo, o que interfere na determinação por espectroscopia de UV visível. Assim sendo, de cada concentração final de nitrato obtida foi descontado o valor, em concentração, do branco.

3.5.1 Determinação da influência do pH no ensaio de sorção

Em frasco shott, foram misturados 100 mL da solução de NO₃⁻ (15 mg L^{-1}) e 0,50 g do sólido sorvente. Foi realizado o ajuste de pH em valores pré-estabelecidos

(2, 4, 6, 8 e 10), utilizando HCl ou NaOH 0,1 M. Em seguida, foi realizada a agitação em agitador Wagner a 28 ± 2 rpm por 30 minutos. Passado o tempo de residência, a solução foi centrifugada. Em seguida, o referido íon foi quantificado a partir do sobrenadante obtido, seguindo a metodologia de espectroscopia de UV-VIS citada. A eficiência de remoção é calculada de acordo com a Equação 3.5:

$$\text{Remoção (R \%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (3.5)$$

Sendo:

C_i = concentração de sorvato inicial, mg L^{-1}

C_f = concentração de sorvato após a sorção, mg L^{-1}

3.5.2 Determinação do tempo de residência de sorção

Após determinado o melhor pH para a sorção de nitrato, foram realizados ensaios visando encontrar o tempo de residência adequado para o processo de sorção. Para isso, 100 mL da solução de NO_3^- (15 mg L^{-1}) foram agitados a 28 ± 2 rpm com 0,5 g do sólido sorvente no pH ideal obtido no item anterior. As misturas foram agitadas por 5, 10, 20, 30, 40, 60, 75 e 90 minutos. Passados os tempos pré-determinados de agitação, a mistura foi centrifugada e analisou-se a concentração de NO_3^- no sobrenadante e calculou-se o percentual de remoção em cada tempo avaliado.

3.5.3 Determinação da concentração de sólido sorvente

O procedimento consistiu em variar a quantidade de sólido adicionado à solução inicial de NO_3^- . Foram adicionadas quantidades de sorvente de 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 e 2,0 g em cada 100 mL da solução de NO_3^- (15 mg L^{-1}), o que corresponde à 2; 5; 8; 10; 15 e 20 g L^{-1} , respectivamente. O pH e tempo de sorção utilizados foram os considerados ideais nos itens 3.5.1 e 3.5.2. Transcorrido o tempo de agitação, a mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado e a remoção calculada.

3.5.4 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram realizadas em batelada, utilizando-se 100 mL de amostras de diferentes concentrações de NO_3^- , sendo a sorção avaliada em três diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C) e, as condições do processo de sorção utilizadas (pH e concentração de sólido sorvente) foram condições ideais encontradas nos ensaios anteriores. Já o tempo de agitação foi de 80 minutos, a fim de se garantir o equilíbrio termodinâmico e a agitação do sistema foi realizada em agitador orbital de temperatura controlada. Transcorrido o tempo de sorção, o sistema foi centrifugado e analisado o sobrenadante.

Para a determinação das isotermas de sorção, soluções de diferentes concentrações de nitrato (5; 10; 20; 30; 40; 50; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900 e 1000 mg L^{-1}) foram submetidas ao procedimento de sorção, o qual utilizou as melhores condições experimentais encontradas (pH, tempo de residência e concentração de sólido ótimos).

A concentração de soluto (nitrato) que foi sorvido na fase sorvente foi determinada pela Equação 3.6:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{M_s} * V \quad (3.6)$$

Sendo:

Q_e = quantidade de soluto sorvido na fase sólida, em mg g^{-1} ;

C_i = concentração de sorvato inicial, em mg L^{-1} ;

C_e = concentração de equilíbrio ou final do sorvato, em mg L^{-1} ;

V = volume da solução, em L;

M_s = massa de sorvente, em g.

Os dados experimentais da concentração nitrato sorvido na fase sólida do R1CM em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich-Peterson, sendo os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção obtidos

pelo método dos mínimos quadrados para regressão linear, empregando-se o programa de planilha eletrônica da Microsoft® - “Microsoft Office Excel 2010”®.

3.6 EFLUENTE REAL

Foram realizados ensaios de sorção com uma amostra de efluente real. O efluente foi coletado em dezembro de 2015, na represa do Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Neste dia foi coletado 1 L do efluente, em frasco plástico e manteve-se a amostra sempre refrigerada. Os ensaios de sorção foram realizados em duplicata.

O ensaio de sorção do efluente real foi realizado nas condições ideais encontradas no estudo de sorção e, pelo fato do efluente possuir cor, a quantificação das concentrações iniciais e finais foi realizada por cromatografia de íons em cromatógrafo iônico da marca Dionex, modelo ICS 500 na Central Analítica da Universidade Feevale. Além do íon nitrato, outros ânions e cátions foram determinados, sendo eles: brometo, cloreto, fluoreto, nitrito, sulfato, amônio, sódio, potássio, cálcio e magnésio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, primeiramente serão demonstrados os resultados dos experimentos preliminares de sorção, a partir dos quais se escolheu a modificação química para seguir com os demais ensaios do presente estudo e, em seguida, o sólido sorvente utilizado será devidamente caracterizado.

Em um terceiro momento os resultados dos ensaios de sorção realizados com a solução sintética de nitrato de sódio, bem como a comparação desses com as isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich Peterson serão abordados. Posteriormente será apresentada a remoção obtida no efluente real utilizando o sólido estudado, comparando os resultados com a legislação vigente.

Por fim, será realizado um estudo de redução do agente modificante de superfície.

4.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES DE SORÇÃO

Na Figura 4.1 são demonstrados os resultados de remoção do íon nitrato dos experimentos preliminares realizados. Cabe salientar que com o sorvente de modificação B não apresentou qualquer remoção do íon nitrato; sendo assim, o mesmo não se encontra plotado na referida Figura. As letras de cada ensaio corresponde ao sólido sorvente utilizado, caracterizados na Tabela 3.1.

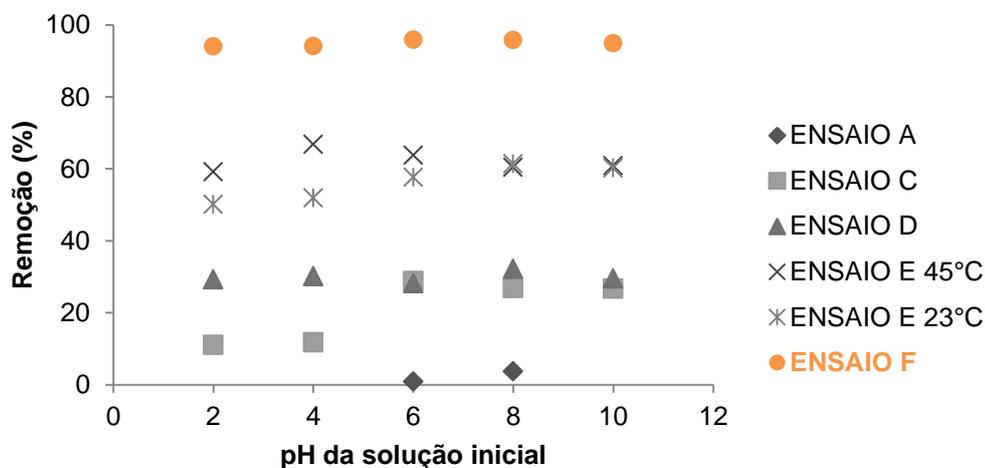


Figura 4.1: Resultados de remoção de nitrato nos ensaios preliminares de pH. Condições do ensaio: concentração inicial da solução: 15 mg L⁻¹ de NO₃⁻; tempo de residência: 30 minutos; concentração do sólido: 0,5 g/100mL; agitação: 150 rpm; temperatura: 25 °C

Os resultados apresentados na Figura 4.1, mostram que o sorvente F foi o mais eficiente na remoção do íon nitrato, alcançando remoções de cerca de 95 %. Este ensaio utilizou como sólido sorvente o rejeito R1 calcinado (700 °C) e modificado com HDTMA-Br (60 mM). Esse resultado possivelmente se deve ao fato do reagente utilizado para modificação de superfície se tratar de um surfactante catiônico, que são aminas quaternárias de cadeia longa, que possuem carga permanente positiva de nitrogênio pentavalente e elevado grau de hidrofobicidade. É possível que o processo de adsorção do surfactante no rejeito ocorra principalmente pelo processo de troca catiônica e interações hidrofóbicas (FUNGARO e BORRELY, 2012).

Diante disso, foi estabelecido que, para o restante do estudo, o sólido sorvente a ser utilizado seria o rejeito R1 bruto calcinado a 700 °C e modificado com solução de HDTMA-Br 60 mM, correspondente ao sólido sorvente do ensaio F e, a partir daqui, esse sólido passará a ser denominado R1CM.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO SORVENTE

4.2.1 Densidade aparente e massa específica

Na Tabela 4.1 estão listados os dados obtidos nas determinações de densidade aparente e massa específica do sólido sorvente bruto, calcinado e calcinado e modificado, conforme procedimento citado na metodologia.

Tabela 4.1: Caracterização do sólido sorvente

	Densidade aparente (kg m⁻³)	Massa específica (kg m⁻³)
R1	1195	2111
R1C	1195	2111
R1CM	1194	2112

O resultado de massa específica apresentado na Tabela 4.1 está de acordo com o valor de 2327 kg m⁻³ encontrado por Féris (1998), que também utilizou rejeito de carbonífera como sólido sorvente.

4.2.2 Área superficial (BET) e porosidade

Na Tabela 4.2 são demonstrados os valores das análises de área superficial e porosidade do rejeito bruto (R1), rejeito calcinado (R1C) e rejeito calcinado e modificado (R1CM).

Tabela 4.2: Caracterização do rejeito R1, R1C e R1CM

	Área superficial (m ² kg ⁻¹)	Volume dos poros (m ³ kg ⁻¹)	Diâmetro dos poros (nm)
R1	4425	1.3*10 ⁻⁵	3,080
R1C	5810	2.4*10 ⁻⁵	3,082
R1CM	4900	9.0*10 ⁻⁶	3,064

De acordo com a Tabela 4.2 nota-se que a área superficial de R1C, quando comparada a R1, teve um pequeno aumento, conforme o esperado, uma vez que houve uma ativação térmica do rejeito bruto. Ruthven (1984) explica que quando a ativação térmica é realizada a temperaturas elevadas (700 – 1000 °C), ocorre a remoção essencialmente de produtos da carbonização, o que faz com que poros da superfície do sólido sejam desobstruídos, aumentando assim a área superficial e a porosidade do sólido. A explicação de Ruthven (1984) e os dados obtidos por Nascimento (2013), que utilizou o tratamento térmico no sólido diatonita, vem ao encontro dos dados obtidos no presente estudo, uma vez que a calcinação proporcionou um aumento na quantidade de poros disponíveis por unidade de massa e um pequeno aumento na área superficial.

Já quando se compara a área superficial de R1C com R1CM, percebe-se que a área disponível para sorção diminuiu. Possivelmente essa diminuição na área superficial está relacionada com a adsorção de moléculas do surfactante HDTMA-Br na superfície externa do sólido, uma vez que o reagente foi utilizado para modificar a carga superficial do sólido sorvente e pode ter bloqueado microporos da estrutura do sólido.

Xi *et al.* (2010) realizaram ensaios de sorção com sólidos de argilominerais (bentonita, caulinita e haloisita) modificados com HDTMA-Br e a área superficial diminuiu após a modificação química, assim como os resultados obtidos no presente estudo. Oliveira (2009), visando a remoção de fenol utilizando bentonita como sorvente, também utilizou o reagente HDTMA-Br para modificar a superfície do sólido, e, percebeu que a modificação da superfície proporcionou uma diminuição nos valores da área superficial, fato este que o autor relacionou com a agregação

dos sais quaternários de amônio do tensoativo, que possivelmente bloquearam os poros, impedindo assim entrada do gás nitrogênio durante a análise da área superficial.

Já com relação ao tamanho dos poros, percebe-se que não houve variação entre as três amostras analisadas (R1, R1C e R1CM). Segundo a classificação da IUPAC, sólidos com poros de diâmetro entre 2 e 50 nm são classificados como mesoporosos.

4.2.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A Tabela 4.3 mostra os resultados encontrados na determinação de amônio na solução extratora de acetato de amônio após contato com o rejeito R1 e na solução extratora de acetato de amônio inicial.

Tabela 4.3: Concentração de amônio obtida após contato com R1

Amostra	mg NH₄⁺ L⁻¹
Solução de acetato de amônio	1564,82
Solução de acetato de amônio após contato com R1	1471,20
Solução de acetato de amônio após contato com R1CM	1651,40

Condições do ensaio: 50 mL de solução de acetato de amônio; 0,502 g de R1

Calculando a diferença entre as duas soluções (Tabela 4.3) e, relacionando-se o volume da solução inicial e a massa de R1 utilizados, tem-se que a capacidade de troca catiônica (CTC) do sólido R1 é 0,9325 g/100g ou 51,80 meq/100g.

O resultado de 51,80 meq/100g está de acordo com valores já encontrados para outros materiais adsorventes, como por exemplo, Xi *et al.* (2010) que estudaram a adsorção de nitrato em três argilominerais: bentonita, caulinita e haloisita, com valores de CTC de 66,7, 9,8 e 10,0 meq/100 g, respectivamente.

Foi realizado o ensaio de CTC com o R1CM, porém, o resultado da análise de amônio, em mg NH₄⁺ L⁻¹, foi maior do que a solução inicial (Tabela 4.4). Esse fato pode estar relacionado com a presença de grupos de nitrogênio no surfactante HDTMA-Br, utilizado na modificação de superfície do sólido sorvente.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.2 apresenta as imagens de MEV capturadas de cada sólido

estudado R1, R1C e R1CM.

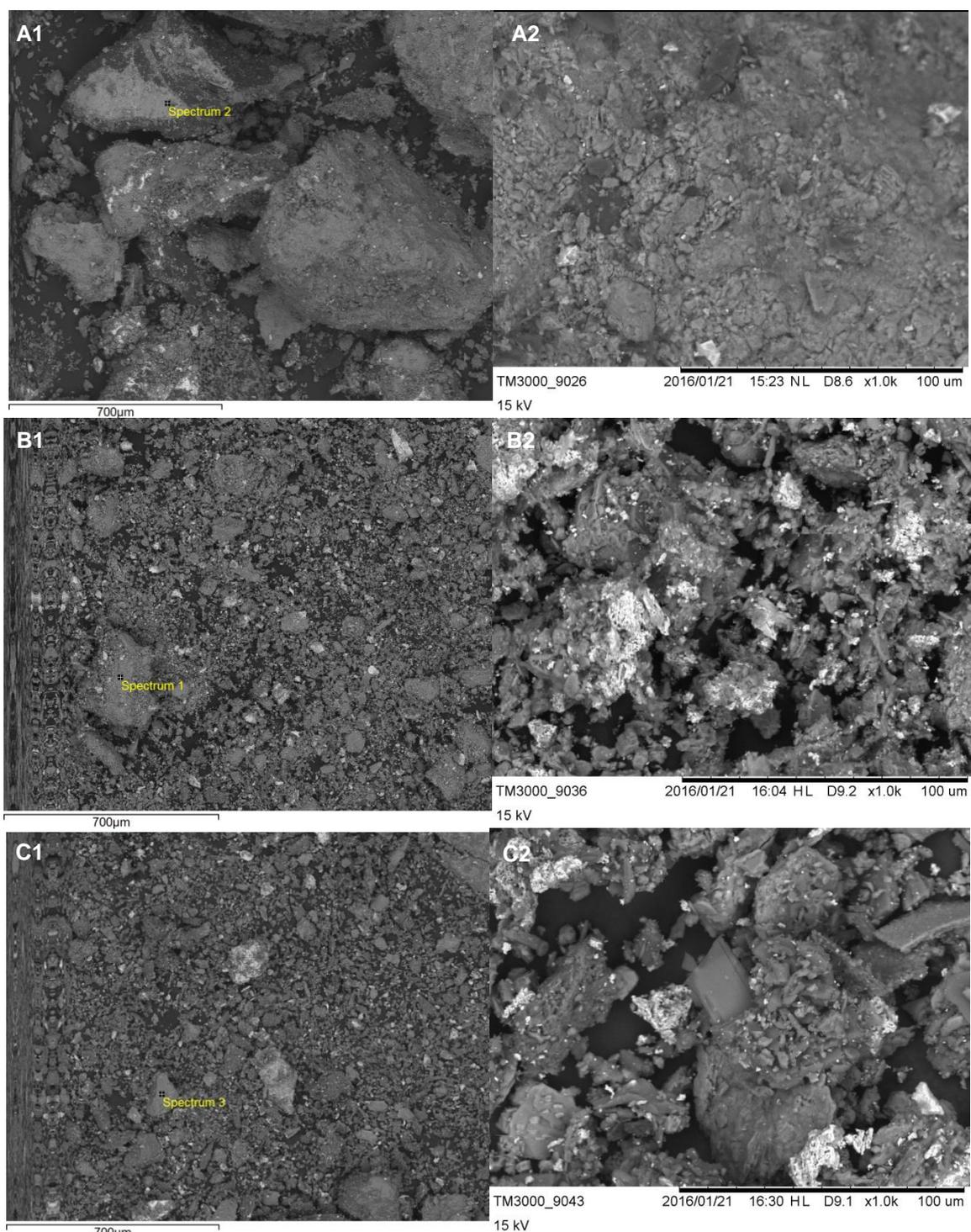


Figura 4.2: Fotomicrografias das amostras: A1 e A2 – R1; B1 e B2 – R1C; C1 e C2 – R1CM
Condições do ensaio: A1, B1 e C1: ampliação de 100x; A2, B2 e C2: ampliação de 1000x

Comparando-se as imagens A2, B2 e C2 da Figura 4.1, é possível observar que a calcinação provocou um aumento na quantidade de partículas dispersas. Nota-se ainda que não sejam identificados poros nítidos na superfície dos sólidos,

sendo este de composição superficial heterogênea.

Na Figura 4.3 são apresentados os espectrogramas EDS para os sólidos R1, R1C e R1CM e na Tabela 4.4 está listada a composição elementar encontrada para cada sólido.

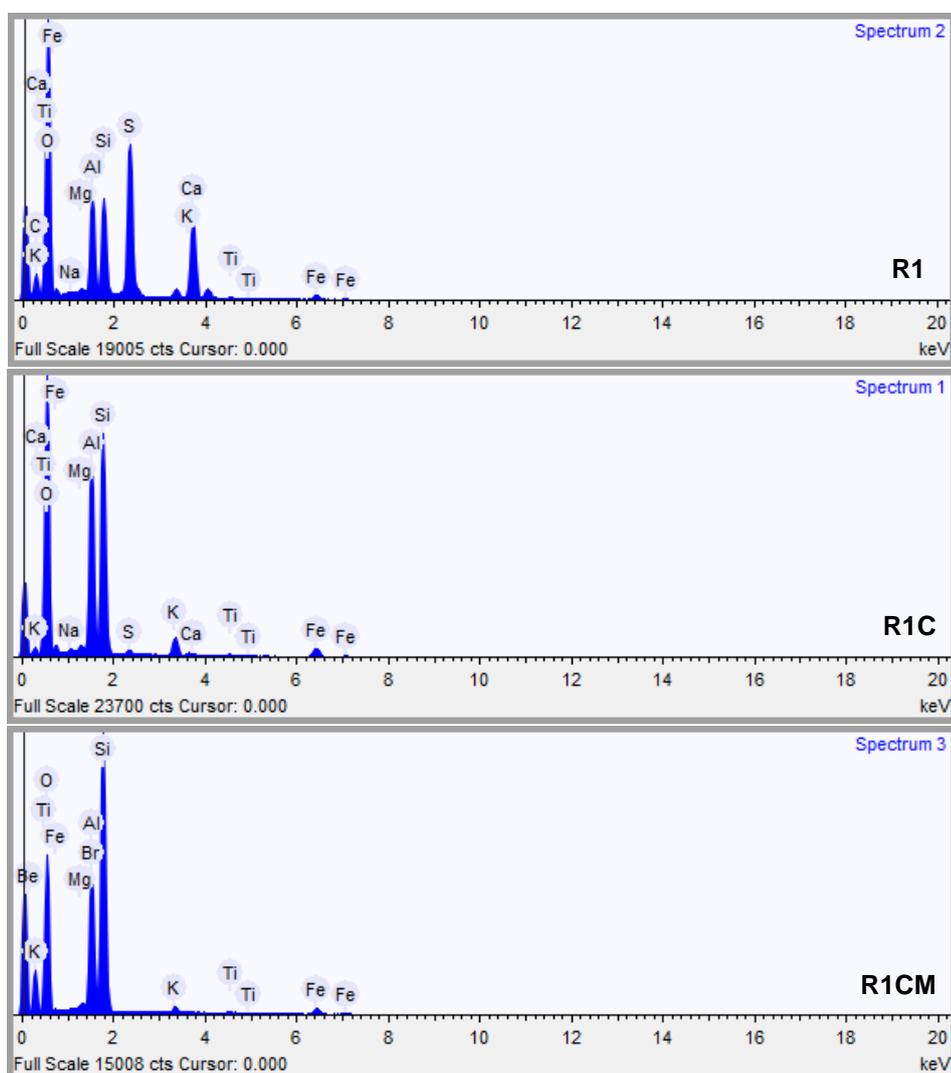


Figura 4.3: Espectrogramas EDS para R1, R1C e R1CM
Condições do ensaio: ampliação 100x; voltagem 15 kW

Tabela 4.4: Composição elementar de R1, R1C e R1CM por análise de EDS

Elemento	Massa (%)		
	R1	R1C	R1CM
Oxigênio	59,0	59,6	49,01
Carbono	11,2	*	*
Enxofre	9,6	0,3	*
Cálcio	7,5	0,2	*
Silício	5,0	18,8	29,3
Alumínio	4,6	13,3	4,5
Ferro	1,7	4,1	3,4
Magnésio	0,1	0,3	0,1
Sódio	0,1	0,2	*
Potássio	0,6	2,3	0,8
Titânio	0,1	0,3	0,2
Bromo	*	*	12,4

Com relação à composição elementar apresentada na Tabela 4.4, observa-se um aumento significativo na quantidade de brometo no sólido R1CM e ausente nos demais sólidos. A presença elevada desse elemento em R1CM provavelmente se deve ao fato da modificação química da superfície do rejeito com o tensoativo HDTMA-Br ter se dado de forma eficiente. Pode-se perceber ainda que, o elemento carbono não foi identificado nos sólidos R1C e R1CM, o que confirma que a calcinação eliminou matéria orgânica.

4.2.5 Determinação do ponto de carga zero (PCZ) e potencial Zeta

A Figura 4.4 apresenta os dados obtidos no experimento dos 11 pontos, para determinação do potencial de carga zero.

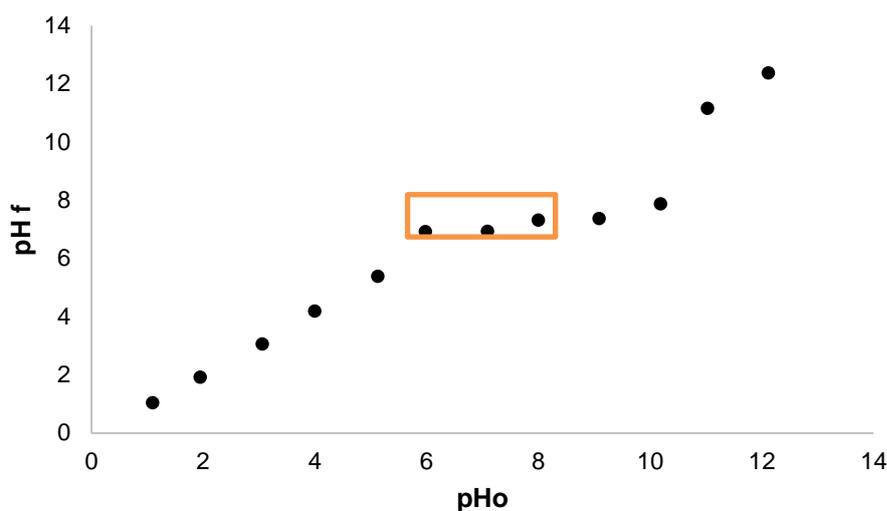


Figura 4.4: Experimento dos 11 pontos

Realizando o cálculo citado no item 3.3.3.7 para o experimento dos 11 pontos, percebe-se que o valor de pH em que o sólido tem comportamento neutro é 7,12, que é a média aritmética dos três pontos marcados na Figura 4.3. De acordo como PCZ é possível prever a carga da superfície do sólido, permitindo avaliar em que pH ocorre a sorção de forma mais eficiente para cada poluente. Sendo assim, a sorção de cátions neste caso será favorecida quando o pH da solução for maior do que o PCZ, enquanto que a sorção de ânions ocorrerá de forma mais eficiente em valores de pH abaixo de PCZ. Cabe salientar, que esse ensaio foi realizado somente com o rejeito R1, a fim de caracterização do sólido.

A Figura 4.5 mostra os potenciais Zeta do rejeito R1, R1C e R1CM.

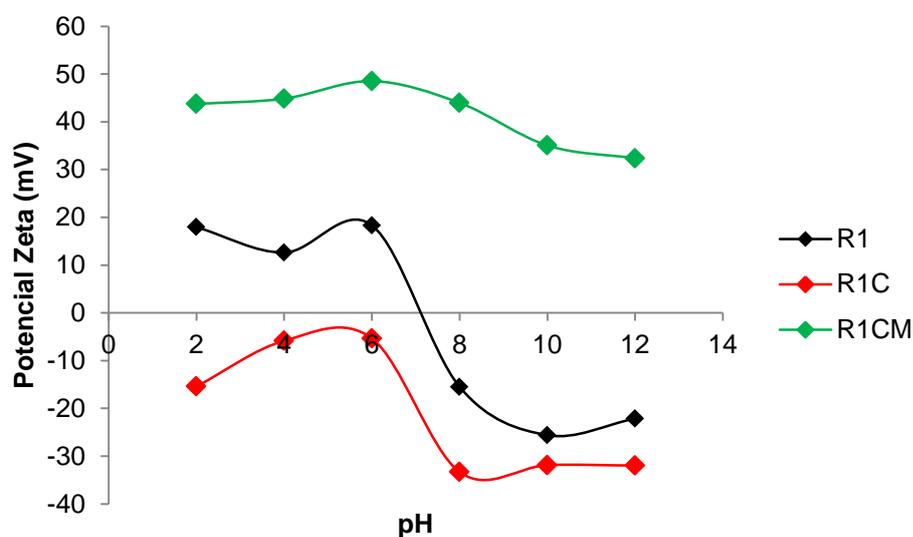


Figura 4.5: Comparação do Potencial Zeta

Diante dos dados da Figura 4.5, observa-se que o rejeito modificado (R1CM) é o sólido que apresenta o maior potencial Zeta, ou seja, é o sólido no qual existem mais cargas positivas na superfície, havendo assim uma maior tendência em sorver íons de carga negativa, como o nitrato (SRIVASTAVA *et al.*, 2008). O fato de o potencial Zeta ter sido totalmente positivo para a amostra R1CM comprova que a modificação realizada no rejeito calcinado ocorreu de forma satisfatória. Pode-se verificar ainda que no valor de pH 6 o potencial Zeta é o maior para todos os sólidos analisados.

Comparando os resultados das duas metodologias utilizadas, percebe-se que para o sólido R1 os valores em que o pH superficial é neutro foram os mesmos. No experimento dos 11 pontos, foi obtido um valor de pH de 7,12 e, o experimento do potencial Zeta, pode-se verificar que o ponto isoelétrico recai no valor de pH 7,00, ou seja, é o pH em que a carga elétrica líquida é igual a zero, havendo equilíbrio entre as cargas negativas e positivas (valor em que a curva experimental de R1 tocou o eixo “pH” na Figura 4.5).

4.2.6 Espectroscopia de difração de raios X (DRX)

Na Figura 4.6 observa-se os difratogramas obtidos para as amostras R1, R1C e R1CM após análise de difração de raios X.

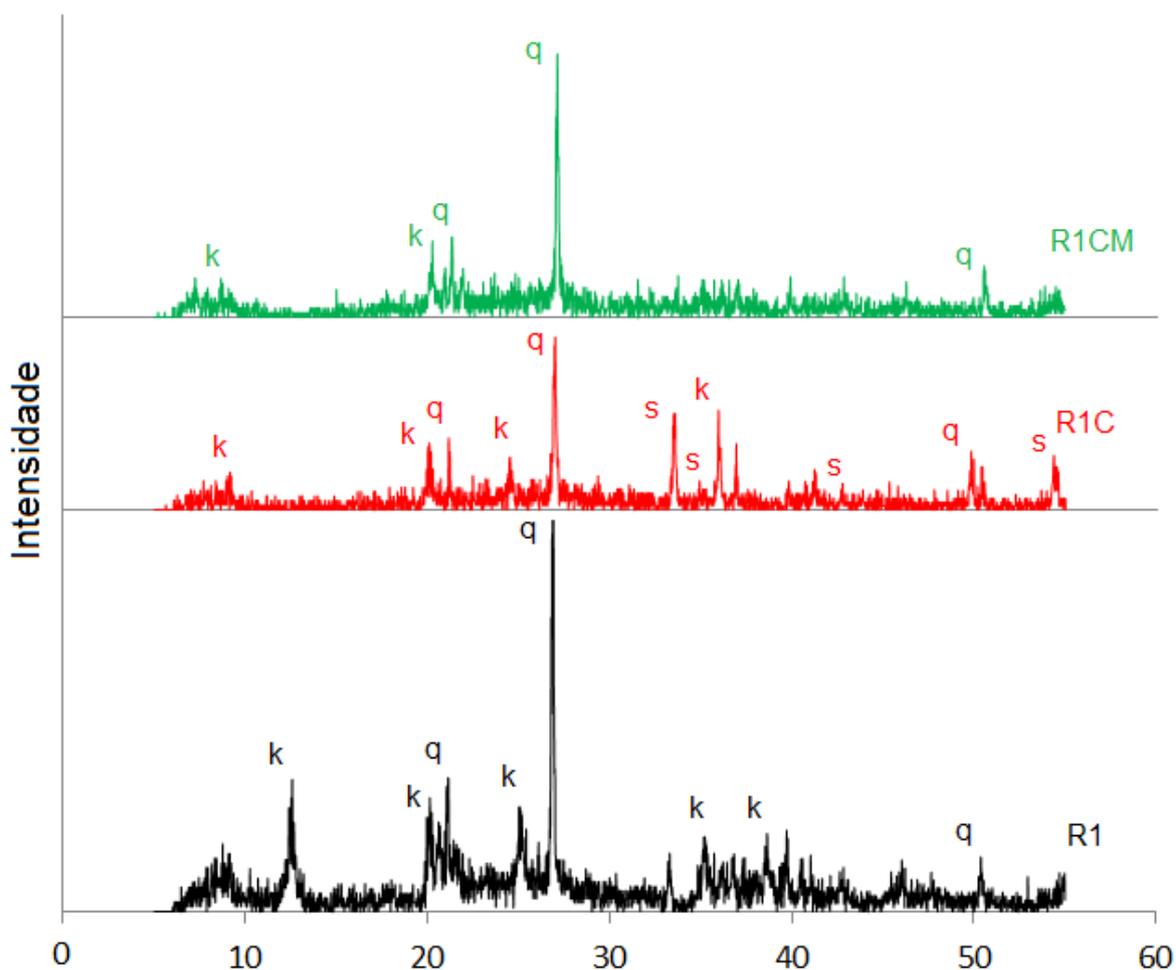


Figura 4.6: Identificação dos picos obtidos em análise de difração de raios X
 Legenda: k = caulinita; q = quartzo; s = sodalita

De acordo com a Figura 4.6, percebe-se que a composição cristalina das amostras analisadas contém caulinita, quartzo e sodalita. O componente majoritário é o quartzo. Observa-se ainda que os picos encontrados na amostra R1 se mantêm nas demais amostras R1C e R1CM, com intensidade um pouco inferior. Os picos obtidos vêm ao encontro da caracterização por DRX realizada por Filho (2014) e Cardoso (2016), que caracterizaram o mesmo rejeito utilizado neste estudo.

4.2.7 Espectroscopia de fluorescência por raios X (FRX)

Na Tabela 4.5 estão listados os óxidos encontrados na análise de caracterização por fluorescência de raios X do rejeito R1.

Tabela 4.5: Caracterização do rejeito R1 por fluorescência de raios X

Óxidos	Resultado (%)
CO₂	37,12
SiO₂	25,90
Al₂O₃	11,60
SO₃	11,27
Fe₂O₃	11,11
K₂O	1,37
CaO	0,74
TiO₂	0,66
MgO	0,12
ZnO	0,06
ZrO₂	0,05
SrO	0,02

Com relação aos resultados obtidos na análise de FRX, demonstrados na Tabela 4.5, verificou-se a presença de diversos óxidos, sendo o CO₂, SiO₂, Al₂O₃, SO₃ e Fe₂O₃ os com maiores percentuais. Esse resultado vem ao encontro da análise elementar realizada no R1, comprovando a presença de metais como cálcio, alumínio, titânio, magnésio, ferro, silício e potássio no rejeito bruto R1 e a heterogeneidade da composição do mesmo.

4.2.8 Análise termogravimétrica (TG)

O reagente utilizado para modificação de superfície, HDTMA-Br 60 mM, é um sal quaternário de amônio de cadeia longa, que possui grupos orgânicos covalentemente ligados a um átomo de nitrogênio e a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion (brometo). O processo de adsorção do surfactante geralmente ocorre somente na superfície negativa externa dos sólidos, principalmente pelo processo de troca iônica e interações hidrofóbicas e não por penetração aos poros, uma vez que o tamanho das moléculas do tensoativo é bem superior ao tamanho dos poros (FUNGARO e BORRELY, 2012).

A Figura 4.7 demonstra as curvas da análise de TGA realizadas nas amostras R1, R1C, R1CM e no reagente HDTMA-Br.

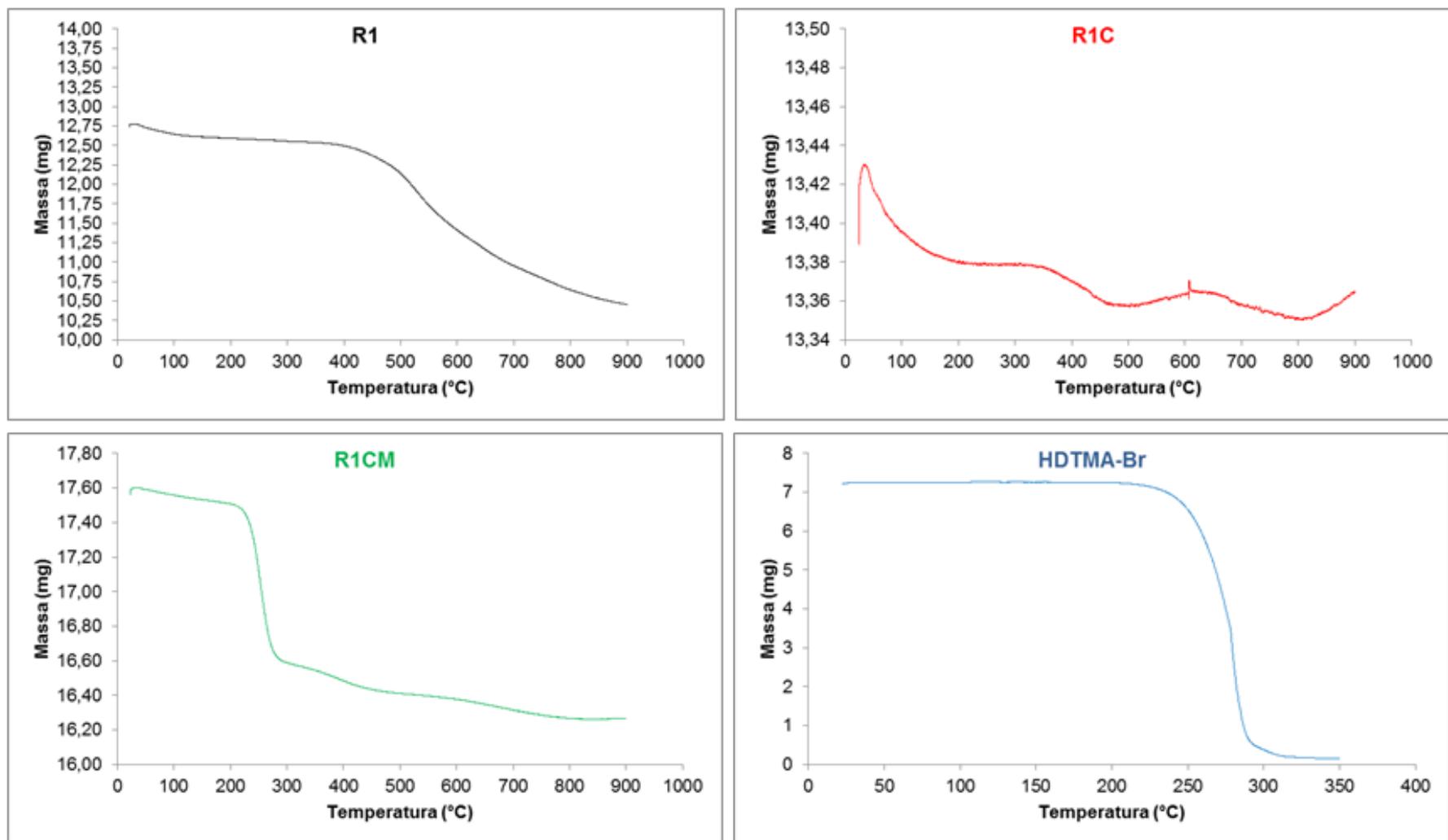


Figura 4.7: Curvas de TGA

Condições do ensaio: faixa de temperatura: 20 a 1000 °C para R1, R1C, R1CM e 20 a 350 °C para HDTMA-Br; rampa de aquecimento: 10 °C por minuto; atmosfera de gás nitrogênio

A Figura 4.7 mostra que a perda de massa característica do reagente ocorreu entre 230,27 e 291,03 °C, temperatura semelhante a obtida por Xi *et al.* (2010). Observando-se o gráfico R1CM, é aceitável afirmar que a perda de massa (S = 5,17 %) ocorrida entre 201,98 e 290,92 °C foi ocasionada pela decomposição do tensoativo. Utilizando-se a Equação 3.3 para $y = 0$ e $y = 80$ tem-se, respectivamente, os resultados das quantidades mínima e máxima de tensoativo que pode ser carregada (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Quantidade máxima e mínima de tensoativo carregado em R1CM

	R1CM
X mínimo (y = 0)	0,20
X máximo (y = 80)	0,25

Considerando-se que o valor adicionado do agente tensoativo equivale a aproximadamente 2,4CTC do sólido e que a quantidade que pode ser efetivamente carregada (de 0,20 a 0,25) foi bem inferior ao valor utilizado, estimou-se que, com uma solução 3 mM de HDTMA-Br a modificação superficial já ocorreria eficientemente, havendo assim uma redução de 2x na quantidade de reagente utilizado para modificar a superfície do sólido.

A Tabela 4.7 traz um comparativo do valor gasto para preparar 1 L de solução de HDTMA-Br 60 mM e 6 mM, levando em consideração um orçamento realizado em março de 2016, onde 100 g do reagente custavam R\$ 533,00.

Tabela 4.7: Valor gasto para preparar 1 L de solução de HDTMA-Br

	Valor
HDTMA-Br 60 mM	R\$ 116,73
HDTMA-Br 30 mM	R\$ 58,37

Percebe-se, diante dos dados da Tabela 4.7, que o valor para preparar 1 L de solução modificadora reduz muito e, cabe salientar, que com 1 L de solução, é possível modificar a superfície de aproximadamente 25 g do rejeito utilizado neste estudo.

4.3 ENSAIOS DE SORÇÃO COM SOLUÇÃO SINTÉTICA

4.3.1 Determinação da influência do pH no ensaio de sorção

A Figura 4.8 mostra os resultados de remoção e concentração residual de nitrato nos diferentes pHs avaliados.

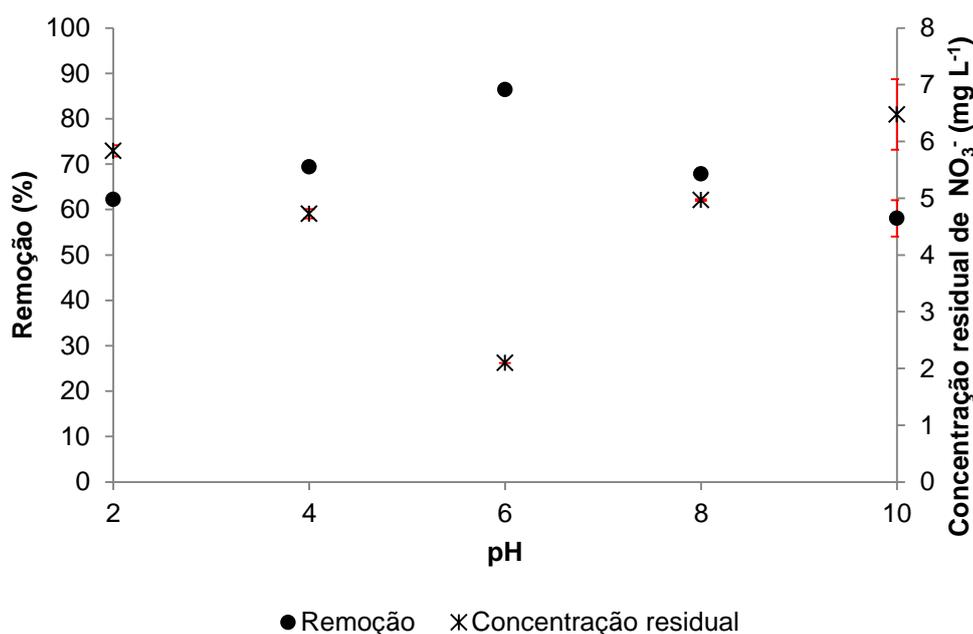


Figura 4.8: Efeito do pH sobre o ensaio de adsorção de nitrato utilizando R1CM como sorvente. Condições do ensaio: concentração inicial da solução: 15 mg L⁻¹ de NO₃⁻; tempo de residência: 30 minutos; concentração do sólido: 0,5 g/100mL; agitação: 28 rpm; temperatura: 25 °C

Diante dos dados apresentados na Figura 4.8, percebe-se que o maior percentual de remoção do íon nitrato ocorreu em pH 6, cerca de 85%. Esse valor de pH vem ao encontro do resultado do potencial Zeta, onde o valor de pH em que há maior potencial, ou seja, há mais cargas positivas na superfície, também foi 6.

O pH de máxima eficiência encontrado neste estudo harmoniza-se com resultados encontrados por outros autores, que utilizaram resíduos como sólido sorvente na remoção de nitrato. Öztürk e Bekta (2004), por exemplo, avaliaram a remoção de nitrato utilizando como sólido sorvente escórias de sepiolite e sepiolite ativada com ácido clorídrico e consideraram que a remoção de nitrato não foi afetada significativamente pela variação do pH, ainda que em pH 6 tenha ocorrido a maior remoção. Já Xi *et al.* (2010) empregaram resíduos de argilominerais (bentonita,

caulisita e haloisita) modificados com solução de HDTMA-Br na remoção de nitrato por sorção; pH utilizado nos ensaios foi de 5,4.

Cho *et al.* (2011) avaliaram a influência do pH na remoção de nitrato utilizando carvão modificado quimicamente com cloreto de trimetilamônio e perceberam que houve uma diminuição na remoção de nitrato com o aumento do pH de 3 para 6; porém, essa tendência não se manteve em condições em que o pH foi superior a 6, ou seja, a capacidade de sorção não aumentou. De acordo com os autores, a interação eletrostática tornou-se menos importante com a elevação do pH e outras interações passaram a atuar na remoção do nitrato; a troca iônica entre o cloreto e o nitrato é uma evidência indireta disso.

No Brasil, alguns estudos com o íon nitrato como sólido sorvente também já foram realizados. Zanella (2012) estudou a remoção de íons nitrato com carvão ativado modificado com cloreto de cálcio e o pH ótimo de sorção citado pelo autor também foi de 6, onde houve uma remoção de aproximadamente 48 %. Já Haro (2012) estudou a remoção do referido íon utilizando carvão ativado modificado com cloreto de potássio e cloreto de cálcio e, o pH onde foi obtida a maior remoção do íon foi em pH 6, assim como o presente estudo. Outro ensaio realizado foi dos autores João *et al.* (2011), que utilizaram misturas de carvão da carbonífera Criciúma S.A. e zeólita natural do tipo natural clinoptilolita-mordenita como sólido sorvente e obtiveram resultados de remoção de até 75 % em pH 3, vindo contra o resultado de pH ótimo encontrado neste trabalho. Porém, os sólidos utilizados pelos pesquisadores não sofreram qualquer tipo de modificação química, o que pode ter sido o diferencial que fez com que a remoção do íon nitrato ocorresse com maior eficiência em um pH mais baixo.

4.3.2 Determinação do tempo de residência

Os resultados encontrados na determinação do melhor tempo de residência do sólido sorvente são demonstrados na Figura 4.9.

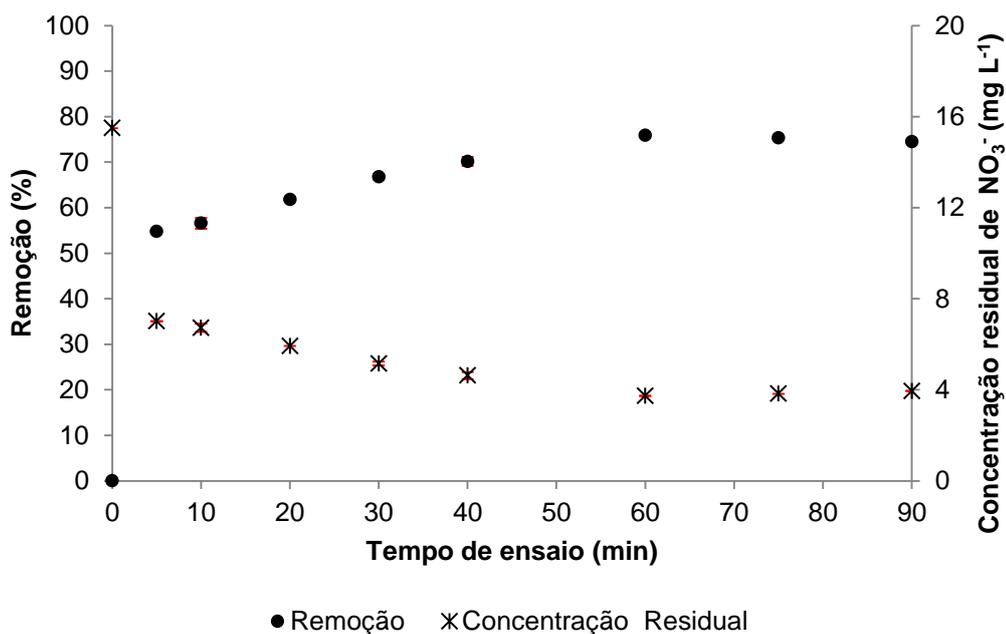


Figura 4.9: Efeito do tempo de residência sobre o ensaio de sorção de nitrato utilizando R1CM como sorvente

Condições do ensaio: concentração inicial da solução: 15 mg L⁻¹ de NO₃⁻; pH inicial: 6; concentração do sólido: 0,5 g/100mL; agitação: 28 rpm; temperatura: 25 °C

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 4.9 e, percebe-se que a partir de 60 minutos a remoção do íon nitrato permanece estável, tendendo levemente a uma diminuição. Sendo assim, o tempo considerado ideal para o ensaio de sorção de nitrato utilizando o R1CM foi de 60 minutos, onde a concentração do íon passou de 15 para 3,74 mg L⁻¹.

4.3.3 Determinação da concentração de sólido sorvente

A Figura 4.10 apresenta o efeito da concentração de sorvente na remoção de nitrato.

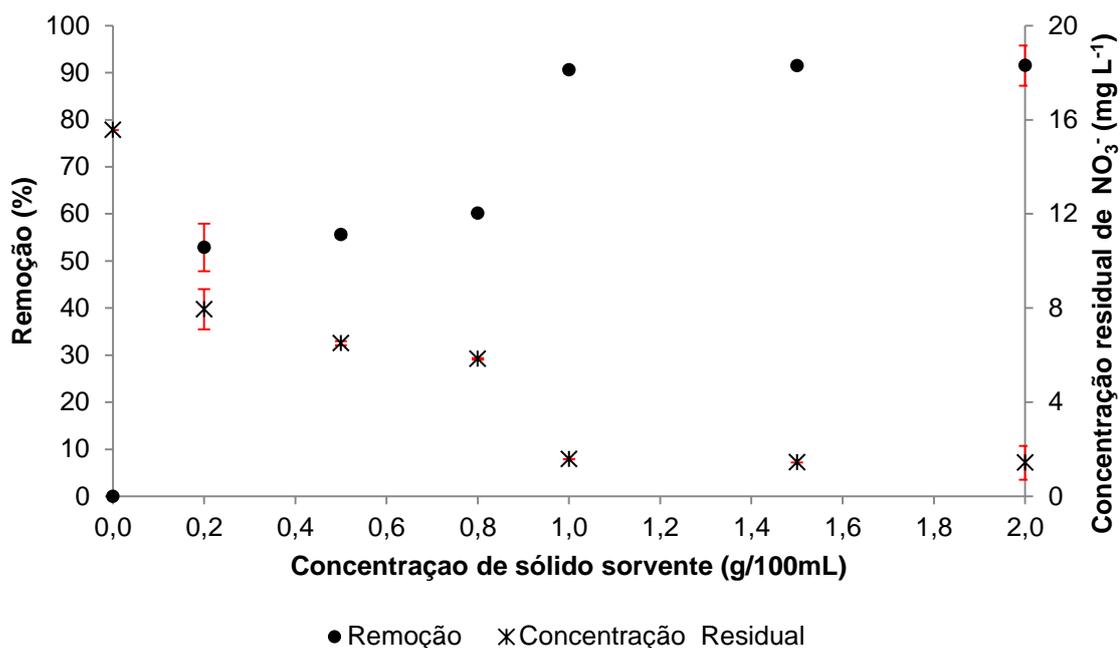


Figura 4.10: Efeito da concentração de sólido sorvente R1CM sobre o ensaio de adsorção de nitrato. Condições do ensaio: concentração inicial da solução: 15 mg L⁻¹ de NO₃⁻; pH inicial: 6; tempo de residência: 60 minutos; agitação: 25 rpm; temperatura: 25 °C

A partir dos dados apresentados na Figura 4.10 percebe-se que a remoção de nitrato se estabiliza em aproximadamente 90 % com uma concentração de sólido sorvente de 10 g L⁻¹, ou seja, 1 g de sólido sorvente para cada 100 mL de solução de nitrato.

Diante dos resultados apresentados, estipularam-se parâmetros ideais para o processo de sorção de nitrato de solução aquosa, utilizando o R1CM como sorvente: pH 6, tempo de residência de 60 minutos e concentração de sólido sorvente 10 g L⁻¹.

4.3.4 Isotermas de equilíbrio de sorção

Representando a relação de equilíbrio que existe entre o soluto da solução problema e o sólido sorvente, foram estudadas as isotermas de sorção nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

Na Figura 4.11 são apresentadas as curvas de Q_e versus C_e dos dados experimentais obtidos em cada uma das temperaturas avaliadas.

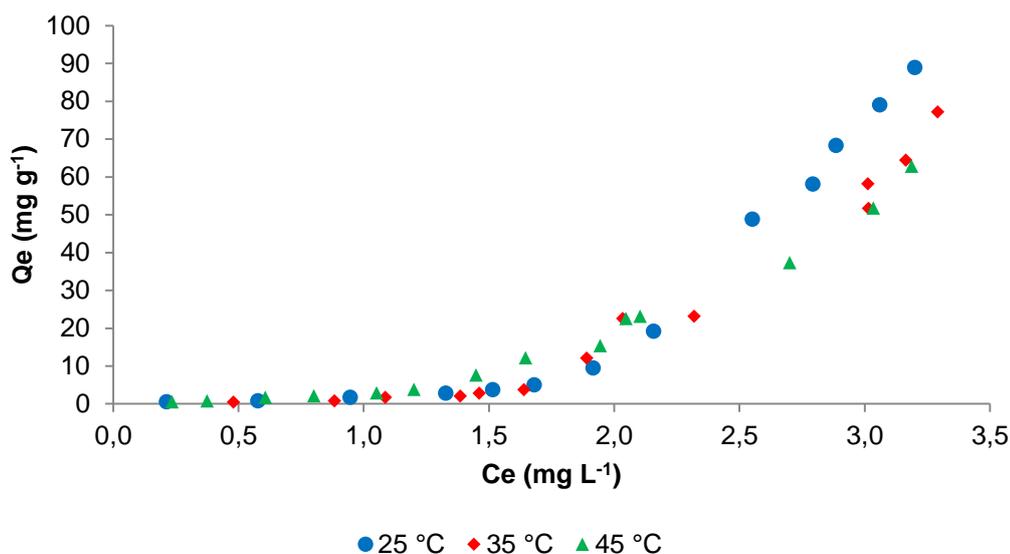


Figura 4.11: Dados experimentais em cada temperatura

Condições do ensaio: pH inicial: 6; tempo de residência: 80 minutos; concentração do sólido: 2,0 g/100mL; agitação: 150 rpm

Diante das curvas obtidas na Figura 4.11, é possível observar que as curvas obtidas neste estudo se assemelham à curva da isoterma do tipo S citada por Giles *et al.* (1974). A Isoterma S caracteriza-se por uma inclinação inicial com tendência a verticalização com o aumento da concentração de soluto na solução e conseqüente 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 (GILES *et al.*, 1960). A isoterma do tipo S apresenta baixa adsorção inicial e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isso significa que, segundo Giles *et al.* (1974, apud HINZ, 2001), há uma associação entre moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa, ou seja, o sorvato apresenta baixa afinidade com o sólido sorvente, mas logo a superfície deste sólido é coberta pelo sorvato e, em seguida, outras moléculas desse composto são mais facilmente adsorvidas. Na adsorção cooperativa há uma interação entre as espécies de adsorbato, favorecendo a adsorção na superfície do adsorvente, pois o adsorbato apresenta dificuldades no acesso aos poros do adsorvente (ATKINS, 1970).

Esse resultado possivelmente se deve ao fato de que o reagente utilizado para modificação de superfície se tratar de um surfactante catiônico, que são aminas quaternárias de cadeia longa, que possuem carga permanente positiva de nitrogênio pentavalente e elevado grau de hidrofobicidade. É possível que o processo de adsorção do poluente no rejeito ocorra principalmente pelo processo de troca

catiônica (Br^- por NO_3^-) e interações hidrofóbicas e não por penetração aos poros (FUNGARO e BORRELY, 2012). Além disso, o nitrato é um íon poliatômico de carga pequena, -1 , e raio iônico de 165 pm, sendo essas características responsáveis por lhe conferir uma baixa entalpia de hidratação e entropia elevada em água, o que favorece o processo de dissolução do ponto de vista entrópico. Na dissolução do NaNO_3 , por exemplo, a entropia de hidratação do cátion e do ânion é suficiente para compensar a baixa entalpia de hidratação, favorecendo a solubilidade. Assim sendo, o íon nitrato fica espontaneamente dissolvido na água, apresentando grande afinidade pelo solvente (SILVA *et al.*, 2004).

Já segundo a classificação da IUPAC (1985), o modelo em que as curvas isotérmicas deste estudo se enquadram é a isoterma do Tipo III, em que a curva é convexa em relação ao eixo da pressão relativa. Esse tipo de curva é a menos comum e trata-se de uma sorção não favorável, que ocorre quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte e a força de interação adsorvato/adsorvente é fraca. As isotermas apresentadas no estudo de remoção do corante azul de metileno a partir da casca do tungue como material adsorvente, de Niedersberg (2012), foram classificadas como tipo II ou III e, o autor atribui o resultado encontrado para o tipo de isoterma à presença de uma grande faixa de tamanho de poros, onde a adsorção ocorre, provavelmente, em mais de uma camada.

O modelo apresentado pode ser observado também na isoterma gerada pelo processo de adsorção e dessorção da análise de porosidade. Os gráficos podem ser observados no ANEXO A.

Além disso, é possível notar na Figura 4.9 que, à medida que se aumentou a temperatura, a quantidade máxima adsorvida diminuiu, passando de aproximadamente 90 mg g^{-1} na menor temperatura avaliada (25°C) para pouco mais de 60 mg g^{-1} na maior temperatura (45°C), ou seja, a quantidade de substância adsorvida na superfície decresceu com o aumento da temperatura. Esse fato pode estar relacionado à teoria de que geralmente os processos de adsorção são exotérmicos e, de um modo geral, diminuindo-se a temperatura da solução, as moléculas do composto perdem energia e conseqüentemente perdem mobilidade, favorecendo assim a formação do complexo adsorvido (AL-ASHEH, 2003).

Jimenez *et al.* (2004) realizaram ensaios de sorção de metais (cromo, manganês, níquel e cádmio) utilizando zeólitas e verificaram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a adsorção. Por exemplo, a 25°C houve uma

remoção de 60 % do metal cádmio, enquanto que a 60 °C a remoção chegou a 92 %, ou seja, o efeito que a temperatura provocou nos ensaios de adsorção foi o contrário ao efeito obtido neste estudo. Já Silva (2005), verificou a influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo e, assim como no presente estudo, percebeu que à medida que se aumenta a temperatura, a quantidade máxima adsorvida diminui.

Schneider (2008) estudou a adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado e, observou que para os compostos fenol, p-cresol e m-cresol a adsorção foi favorecida com a diminuição da temperatura. Entretanto, o efeito contrário foi observado para o composto hidroquinona, ou seja, a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura. O autor explica que esse efeito pode ser atribuído ao tamanho e peso da molécula e pelo fato da adsorção ser controlada pela difusão, e assim sendo, o aumento da temperatura da solução aumenta a mobilidade das moléculas, facilitando a difusão da hidroquinona no adsorvente.

Zen (2016) produziu zeólitas a partir de cinzas volantes de uma carbonífera da região sul do Brasil e realizou ensaios de sorção com as mesmas, visando remover o corante violeta cristal de um efluente sintético. O autor obteve resultados de remoção de até 85 % e foi possível observar que o aumento da temperatura resultou numa maior capacidade de adsorção do corante, diferentemente dos resultados obtidos no presente estudo, atribuindo os resultados encontrados ao aumento da mobilidade das moléculas do corante em temperaturas mais elevadas, o que facilitou o acesso aos poros da zeólita.

As isotermas de sorção demonstram, de maneira qualitativa, se a interação dos íons em solução com o sorvente é forte ou fraca, sendo possível pela análise do formato da curva. Já para uma análise quantitativa do processo de sorção, há necessidade de ajustar essa curva através de modelos matemáticos (ZANELLA, 2012). Neste estudo, foram utilizados os modelos matemáticos de Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir.

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 demonstram a comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas assim como os dados experimentais do equilíbrio de sorção do nitrato nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, respectivamente, calculadas pelas Equações 2.3, 2.4, 2.6 e 2.7.

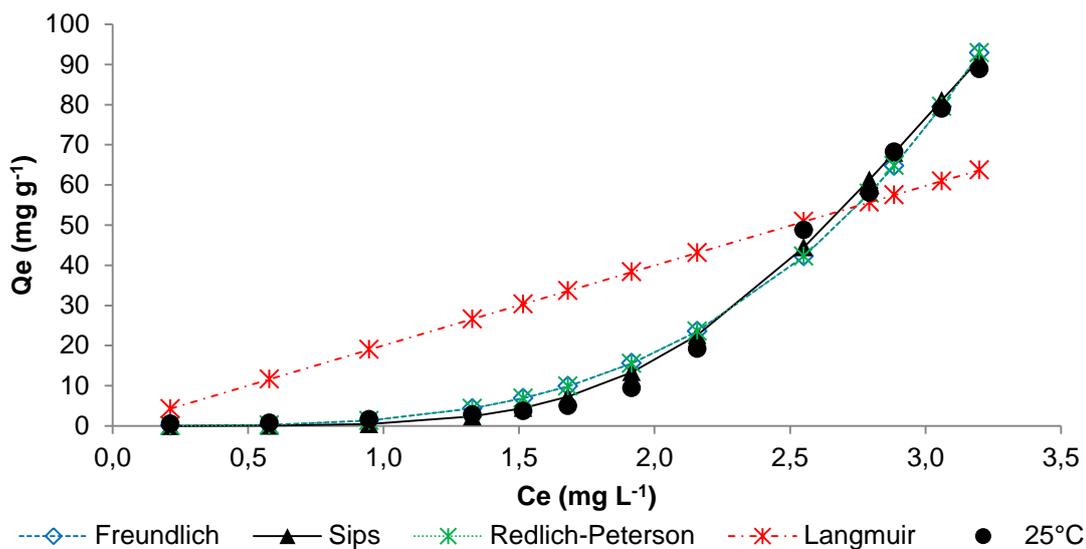


Figura 4.12: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isothermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 25 °C

Condições do ensaio: pH inicial: 6; tempo de residência: 80 minutos; concentração do sólido: 2,0 g/100mL; agitação: 150 rpm; temperatura: 25 °C

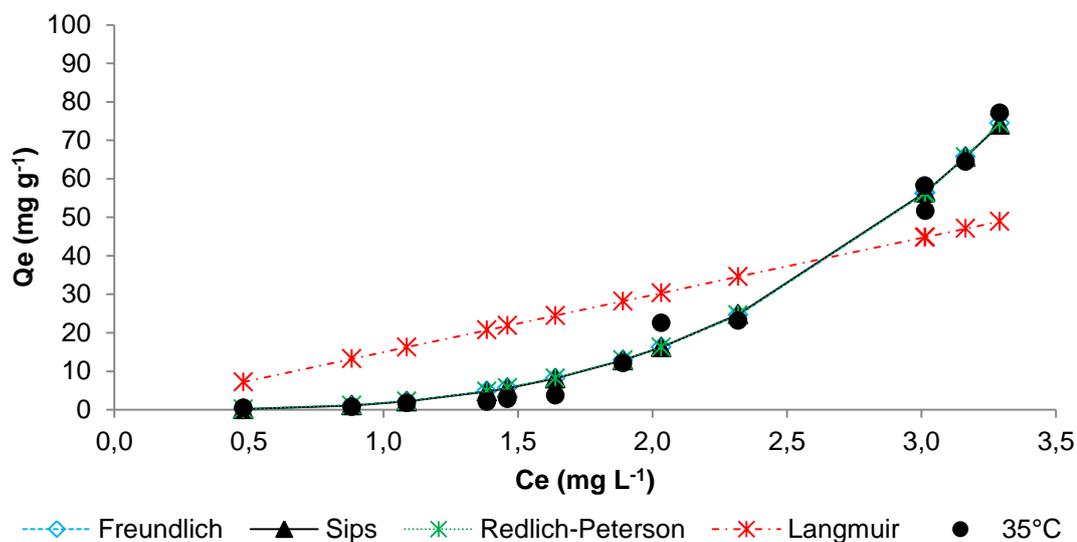


Figura 4.13: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isothermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 35 °C

Condições do ensaio: pH inicial: 6; tempo de residência: 80 minutos; concentração do sólido: 2,0 g/100mL; agitação: 150 rpm; temperatura: 35 °C

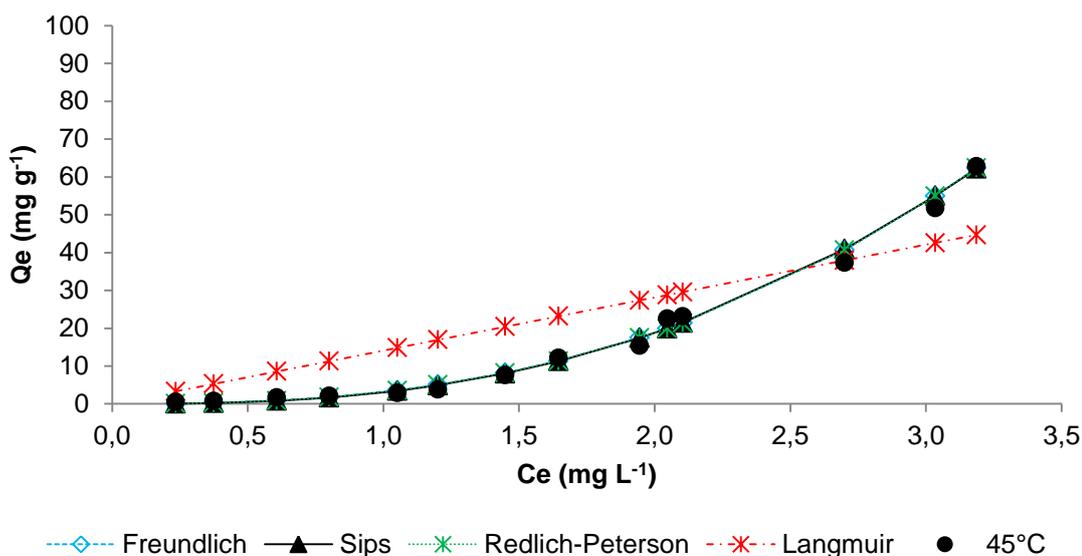


Figura 4.14: Comparação entre os valores preditos pelos modelos das isotermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir e os dados experimentais de sorção de nitrato em R1CM na temperatura de 45 °C

Condições do ensaio: pH inicial: 6; tempo de residência: 80 minutos; concentração do sólido: 2,0 g/100mL; agitação: 150 rpm; temperatura: 45 °C

Diante da análise dos dados obtidos e dos modelos plotados nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 observa-se que modelo de Langmuir é o que menos se enquadra aos dados do experimento, em todas as temperaturas avaliadas. Já os outros três modelos (Freundlich, Sips e Redlich-Peterson) satisfizeram o comportamento dos dados experimentais.

Para concluir qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais, avaliaram-se os parâmetros e dados estatísticos obtidos para cada isoterma. Na Tabela 4.8 estão os valores estimados dos parâmetros das quatro isotermas estudadas e os valores da análise estatística para a sorção do nitrato em solução aquosa com R1CM como sólido sorvente.

Tabela 4.8: Parâmetros das isotermas Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Langmuir para a sorção de nitrato em sólido R1CM

	Parâmetros	25 °C	35 °C	45 °C
Freundlich	R ²	0,9898	0,9833	0,9908
	K _F	1,6224	1,7181	3,1364
	n	0,2874	0,3162	0,3876
	Erro	0,392	0,475	0,207
Langmuir	R ²	0,6473	0,6417	0,757
	q _{máx}	5429,67	5429,68	5429,64
	K _L	0,0037	0,0028	0,0026
	Erro	12,43	10,182	5,436
Sips	R ²	0,9925	0,9831	0,9908
	q _{máx}	191,8235	1074,7132	1036,39
	K _L	0,3064	0,1368	0,1116
	γ	4,8673	3,2641	2,6616
	Erro	0,265	0,471	0,207
Redlich-Peterson	R ²	0,9889	0,9832	0,9907
	q _{máx}	1,6128	1,7161	3,1359
	K _R	3278,13	3326,72	3263,13
	β	-2,4894	-2,1672	-1,5817
	Erro	0,39	0,475	0,207

Diante dos parâmetros apresentados na Tabela 4.8, nota-se que os mesmos se ajustaram melhor no modelo descrito por Sips, na temperatura de 25 °C, com R² de 0,9925 e erro de 0,265. Já os parâmetros obtidos no modelo de Langmuir confirmam que esta é isoterma que menos se enquadra nos dados experimentais; além da baixa correlação, o erro obtido foi o maior do presente estudo.

Quando se avaliam os parâmetros da isoterma de Freundlich, observa-se que com o aumento da temperatura aumenta também o valor de K_F. Esse parâmetro é muito importante pois, está relacionado com a capacidade de adsorção, quanto maior esse valor maior é a adsorção.

Zanella (2012), aplicando o modelo de Freundlich para a sorção de nitrato utilizando carvão ativado modificado quimicamente com cloreto de cálcio, obteve um valor de K_F de 0,31. Namasivayam e Sangeetha (2005) utilizando como sorvente carvão ativado comercial modificado com cloreto de zinco para remoção de nitrato obtiveram K_F igual a 1,58. Já Öztürk e Bekta (2004), estudando a eficiência de remoção do nitrato obtiveram valores de K_F de 2,6x10⁻⁴, 9,2x10⁻¹⁷ e 2,49, para os sólidos sorventes carvão ativado comercial, sepiolite e sepiolite ativada com HCl, respectivamente. Diante dos valores da constante e na relação que a mesma possui

com a eficiência do processo de sorção, pode-se dizer que o melhor sistema para a sorção de nitrato dentre os citados é o do presente estudo, na temperatura de 45 °C, onde o K_F alcançado foi igual a 3,13.

Já o parâmetro n próximo de zero, confirma a heterogeneidade da superfície do sólido sorvente R1CM, que foi visualizada nas imagens de MEV. Ainda com relação ao valor de n , pode-se afirmar que a sorção ocorreu em condições não favoráveis, já que $1/n$ está fora do intervalo $0,1 < 1/n < 1$ que representam condições favoráveis. Em 1981, Treybal demonstrou que, quando n fica entre 1 e 10, a sorção ocorre de forma favorável, estando o parâmetro n de Freundlich relacionado com a intensidade da interação do sorbato com o sorvente. Sendo o valor de n abaixo de 1, 0,28, 0,31 e 0,38, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C respectivamente, comprova-se por este meio também, que o processo ocorreu de forma não favorável. Além disso, esse dado permite confirmar que ocorreu a adsorção cooperativa no sistema nitrato/R1CM em sítios ativos do adsorvente com energias diferentes de ligação, uma vez que o valor de n nos parâmetros de Freundlich ficaram abaixo de 1 (ATKINS, 2004). Öztürk e Bekta (2004) avaliaram o processo de sorção de nitrato em solução aquosa pela isoterma de Freundlich, empregando como sorvente carvão ativado. Os autores encontraram o valor de n de 0,359, sendo o processo de sorção considerado não favorável. Esse resultado era esperado, pois carvão ativado sem tratamento de superfície não apresenta características sortivas para o íon nitrato, devido aos sítios ativos terem caráter negativo.

Já com relação ao modelo de Langmuir, percebe-se que a constante de energia de sorção ou afinidade, K_L ficou abaixo de 1 nas três temperaturas avaliadas no presente estudo, o que indica que há afinidade entre o rejeito R1CM e o íon nitrato, pois quando $K_L.C_i > 1$ o processo é dito favorável e com boa afinidade. Porém, o erro obtido foi extremamente elevado e o R^2 baixo.

Já com relação ao parâmetro γ da isoterma de Sips, que indica a heterogeneidade de superfície do sólido sorvente, sabe-se que quanto menor o valor de γ maior a heterogeneidade do sólido (LIU *et al.* 2009). O valor de $\gamma > 1$, 4,8673 para 25 °C, 3,2641 para 35 °C e 2,6616 para 45 °C indica que a superfície do sólido se tornou mais homogênea, o que pode ser observado pelo ajuste do modelo. Em relação ao parâmetro K_L , que foi menor que 1 nas três temperaturas avaliadas no presente estudo, indica que há afinidade entre o rejeito R1CM e o íon nitrato.

Já o modelo descrito por Redlich-Peterson permite aplicação em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Sabe-se que quando o termo $a_R \cdot C_e^\beta$ é muito maior que 1, o modelo aproxima-se do modelo de Freundlich, que foi o que ocorreu com os resultados deste estudo (FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO, 2014). O valor de β negativo em todas as temperaturas avaliadas, comprova a tendência dos dados experimentais a ajustarem-se bem ao modelo de isoterma de Freundlich.

Considerando-se os dados de coeficiente de correlação mais elevado e o menor erro experimental nas três temperaturas avaliadas, observa-se que, de maneira geral a isoterma de Sips apresentou melhores resultados de sorção do íon nitrato.

4.4 ENSAIOS DE SORÇÃO COM EFLUENTE REAL

Foram realizados ensaios com um efluente real, água da represa do Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, utilizando as melhores condições de sorção encontradas: pH 6, tempo de residência de 60 minutos e concentração de sólido sorvente 10 g L^{-1} . Além do íon nitrato, foram avaliados também, por cromatografia iônica, os íons: brometo, cloreto, fluoreto, nitrito, sulfato, amônio, cálcio, magnésio, potássio e sódio.

Na Tabela 4.9 estão listadas as concentrações para cada íon analisado tanto na amostra bruta como na amostra após o ensaio de sorção e ainda o percentual de remoção correspondente a cada íon.

Tabela 4.9: Remoção obtida para cada íon no efluente real

	Concentração (mg L^{-1})		Remoção (%)
	Amostra bruta	Amostra após sorção	
Brometo	0,04	134,82	-327929
Cloreto	19,92	17,15	13,91
Fluoreto	0,29	0,27	4,97
Nitrato*	7,81	0,51	93,47
Nitrito*	0,19	0,07	62,91
Sulfato	17,28	16,8	2,78
Amônio	0,38	7,73	-1935,53
Cálcio	23,02	23,70	-2,93
Magnésio	5,035	5,245	-4,17
Potássio	4,755	7,53	-58,36
Sódio	25,41	26,76	-5,33

*Concentração mg de N por L

De acordo com os dados da Tabela 4.9, percebe-se que todos os ânions, exceto o brometo, obtiveram remoção positiva. Ressalva-se que os ânions nitrato e nitrito obtiveram a maior remoção de todos, 93,5 % e 62,9 % respectivamente. Já quando se avalia o ânion brometo, nota-se que não houve remoção, mas sim um acréscimo na amostra após o ensaio de sorção. Esse fato pode estar relacionado com um excesso de solução modificante HDTMA-Br. Estando em excesso, o brometo proveniente da modificação, pode se desprender do sólido e se dissolver no líquido onde ocorreu o processo de sorção.

Já com relação aos cátions, não houve mudança significativa nas concentrações iniciais e finais (amostra bruta e após sorção), o que reafirma que a modificação superficial ocorreu de forma eficiente. O que pode-se perceber é que houve um aumento na concentração de amônio após o ensaio de sorção, o que pode estar relacionado ao agente modificante.

Salienta-se que após o uso no processo de sorção, o rejeito deve ser encaminhado para um Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP) e que, mesmo com esse descarte o processo é vantajoso, pois o volume de sólido gerado é baixo em relação ao que seria gerado em um processo convencional de tratamento de efluentes.

4.5 ENSAIO DE SORÇÃO COM SÓLIDO SORVENTE MODIFICADO COM SOLUÇÃO REMANESCENTE DE HDTMA-Br

Foram realizadas modificações com uma solução remanescente de HDTMA-Br, ou seja, uma solução já utilizada em um processo de modificação do rejeito R1C, ou seja, é o clarificado do processo de centrifugação.

Na Tabela 4.10 encontram-se as características da solução remanescente utilizada.

Tabela 4.10: Caracterização da solução remanescente de HDTMA-Br

	Concentração (mg L ⁻¹)	
	HDTMA-Br	HDTMA-Br remanescente
Brometo	1766,76	838,78
Surfactante	0,166	0,128

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.10, percebe-se que na solução de HDTMA-Br remanescente ainda há quantidades significativas de brometo e de surfactante (tensoativo), o que comprova que a concentração inicial da solução de HDTMA-Br pode ser reduzida ou ainda, que a solução do tensoativo pode ser utilizada mais vezes.

Utilizando a melhor condição experimental obtida nos estudos de sorção (pH 6, 60 minutos e 1 g de sólido sorvente por 100 mL de solução), foi realizado um estudo de sorção em batelada utilizando o sólido sorvente R1C modificado com a solução remanescente de HDTMA-Br. Após o processo de sorção, houve uma remoção de 92,72 %, reduzindo a concentração de nitrato da solução inicial de 20,12 mg L⁻¹ para 1,46 mg L⁻¹. Esses resultados indicam que a solução remanescente de HDTMA-Br foi eficaz na modificação da superfície do rejeito R1C.

4.6 ENSAIOS VARIANDO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE HDTMA-Br

Na Tabela 4.11 encontram-se os testes de concentração de HDTMA-Br realizados, variando-se a concentração inicial do tensoativo.

Tabela 4.11: Remoção obtida em cada concentração inicial de HDTMA-Br avaliada

Concentração inicial de HDTMA-Br (mM)	Remoção (%)
5	61,7
10	62,2
20	62,7
30	63,9
40	62,6
50	63,2

Condições do ensaio: pH inicial: 6; tempo de residência: 30 minutos; concentração do sólido: 0,5 g/100mL; agitação: 28 rpm

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.11, é possível observar que não houve uma grande variação na remoção do íon nitrato conforme o aumento da concentração da solução de HDTMA-Br. Esses resultados vêm ao encontro de outros resultados obtidos anteriormente, ou seja, a concentração do tensoativo utilizado na modificação poderia ter sido menor. Cabe salientar que para esse ensaio foram utilizadas as condições de teste iniciais, as mesmas utilizadas nos ensaios preliminares, por isso a remoção ficou em torno de 60 %. Esses resultados vêm ao encontro do descrito no item 4.2.8, onde se concluiu que a solução de

HDTMA-Br 60 mM utilizada na modificação superficial poderia ter sido menos concentrada, reduzindo assim, gastos com o reagente. Ressalta-se ainda que esse ensaio foi realizado após os demais ensaios, não sendo possível refazer todos os experimentos utilizando uma solução mais diluída do surfactante na modificação para comprovar a real eficiência.

CONCLUSÕES

A partir da caracterização do rejeito R1, foi possível identificar a presença de diferentes grupos funcionais que favoreceram o processo de sorção após modificação química superficial.

Após o estudo da influência dos parâmetros pH, tempo de retenção e concentração do sólido sorvente na sorção, foi considerado que os parâmetros ideais para o processo de sorção de nitrato de solução aquosa sintética, utilizando o R1CM como sorvente são: pH 6, tempo de residência de 60 minutos e concentração de sólido sorvente 10 g L^{-1} . Utilizando-se esses parâmetros ideais citados, foram obtidos valores de remoção de até 90 % do íon nitrato.

Já com relação à influência da temperatura, observa-se que à medida a temperatura aumenta, a quantidade de substância adsorvida na superfície decresce, estando este fato relacionado à perda de energia e de perda de mobilidade do processo exotérmico. Os dados experimentais obtidos nas três temperaturas avaliadas foram comparados com os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich Peterson, sendo o modelo que melhor descreveu o processo de sorção deste estudo foi o de Sips, com R^2 maior que 0,99. As isotermas de sorção apontam para uma sorção não favorável e dificuldade para acesso aos poros do adsorbato.

Os melhores parâmetros operacionais encontrados foram aplicados no tratamento em batelada de um efluente real. Após o processo de sorção, obteve-se uma remoção de 90 % do íon nitrato e ainda remoção de outros ânions como cloreto, nitrito, sulfato e fluoreto.

Com relação aos índices de nitrato alcançados no efluente clarificado final, tanto utilizando o efluente sintético como o efluente real, ambos atingiram os parâmetros desejados pela legislação, enquadrando-se como água de Classe 1, segundo a Resolução nº 357 do CONAMA de 2005 e ficando abaixo do limite estabelecido pela Portaria nº 2914 de 2011 para água potável. Observa-se que, pelo fato do sólido sorvente se tratar de um resíduo de carvão, não se indica o mesmo para o tratamento de água potável.

Após estudos de minimização de reagente utilizado na modificação do rejeito R1, foi possível concluir que a mesma poderia ter sido realizada com uma quantidade inferior de agente tensoativo, havendo assim uma redução nos custos.

Sendo assim, é possível afirmar-se que o rejeito R1 proveniente da Carbonífera Criciúma S/A, Unidade de Mineração II – Verdinho, após a modificação química superficial com HDTMA-Br, apresentou resultados satisfatórios ao processo de sorção do íon nitrato tanto em solução sintética como em efluente real. A pesquisa apresenta uma alternativa para o aproveitamento de um resíduo industrial para o tratamento de efluentes líquidos, mostrando alto potencial para redução de impactos ambientais.

PROPOSTA PARA ESTUDOS FUTUROS

Para uma melhoria do processo, sugerem-se alguns estudos futuros, como:

- pesquisar um mecanismo de modificação que não permita o desprendimento de brometo para o efluente tratado;
- verificar quantas modificações de superfície do rejeito, utilizando a solução remanescente de HDTMA-Br, seriam eficientes;
- realizar ensaios de modificação superficial do rejeito utilizando uma solução menos concentrada do surfactante HDTMA-Br e, a partir desse sólido modificado, realizar novos estudos de sorção de nitrato;
- realizar ensaios de sorção de um cátion com o sólido sorvete R1C, a fim de comprovar a polaridade do mesmo;
- estudar formas alternativas para o descarte correto do sólido após a utilização do mesmo nos ensaios de sorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10.004. Rio de Janeiro, 77 p., 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CARVÃO MINERAL – ABCM. Disponível em: <http://www.carvaomineral.com.br/interna_publicacoes.php?i_publicacoes=41>, Acesso em 20 de julho de 2016., 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon D2854–96, 2009.

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista Saúde Pública*, v. 32, p. 160-165, 1998.

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*, v.33, p.1-10, 2003.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agencia Nacional de Energia Elétrica, Brasília, p. 129-141, 2008.

ATIKINS, P., PAULA, J. *Físico-Química*. Livros Técnicos e Científicos Editora, 6ª ed., Rio de Janeiro, 2004.

ATKINS, P. *Physical Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, UK, 1970.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química ambiental*. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 844p, 2011.

BELOLLI, M.; QUADROS, A.; GUIDI A. História do Carvão de Santa Catarina. Criciúma: Imprensa Oficial do Estado de Santa Catarina, 300 p., 2002.

BERTOLINI, T. C. R. Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólita de cinzas de carvão: Modelagem cinética e de equilíbrio. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 164p, 2014.

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.; 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.

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

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

BP Global, Disponível em: < www.bp.com>, Acesso em: 18 out. 2016.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, G.; MIERZWA, J. C. *Introdução à engenharia ambiental*. 2ª ed., São Paulo, SP: Pearson Prentice Hall, 508 p., 2005.

BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. 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. 2016.

BUENO, R. F. Nitrificação e desnitrificação simultânea em reator com biomassa em suspensão e fluxo contínuo de esgoto. Dissertação de Mestrado em Saúde Pública – Universidade de São Paulo, SP. 120 p., 2011.

BUKHARI, S. S.; BEHIN, J.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, v.140, p. 250–266, 2015.

CARDOSO, M. G. Estudo da sorção do íon amônio utilizando zeólita naturais e sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 132 p., 2016.

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

CHENG, I. F. *et al.* Reduction of nitrate to ammonia by zero-valent iron. *Chemosphere*, v. 35, n. 11, p. 2689–2695, 1997.

CHIUEH, P. T.; LEE, Y. H.; S. U., C. Y.; LIEN, L. O. 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.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução n° 357, de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Alterado pela Resolução n° 397/2008 do CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 04 set. 2016.

_____. *Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 04 set. 2016.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA. *Resolução n° 128 de 7 de dezembro de 2006*. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br>>. Acesso em: 04 set. 2016.

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

DEORKAR, N. V.; TAVLARIDES, L. L. An adsorption process recovery from acid mine waste: the Berkeley pit problem. *Environmental Progress*, v. 17, p. 120-125, 1998.

DLUGOLE, CKI, P.E.; NIJMEIJER, K.; METZ, S.J.; WESSLING, M.. Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients. *Journal of Membrane Science* v. 319, p. 214-222. 2008.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-101, 2006.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 224p., 2005.

DWIVEDI, A. D.; DUBEY, S. P.; GOPAL, K., SILLANPÄÄ, M. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. *Desalination*, v. 267, p. 25–33, 2011.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA – EPAGRI. Tecnologia para Dejetos Suínos. Florianópolis. Disponível em: <<http://www.epagri.sc.gov.br/>>. Acesso em: 19 set. 2016. , 1998.

ESPERO-HERRERA N.; CATOR, K. P.; MALATS, N. SILVERMAN, D. T.; TARDÓN, A.; GARCÍA-CLOSAS, R.; SERRA, C.; KOGEVINAS, M.; VILLANUEVA, C. M. Nitrate in drinking water and bladder cancer risk in Spain. *Environmental Research*, v. 137, p. 299–307, 2015.

FAN, A. M. et al. Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. *Regulatory toxicology and pharmacology*, v. 7, p. 135-148, 1987.

FELEKE Z.; SAKAKIBARA Y. Nitrate and pesticide removal by a combined bioelectrochemical/ adsorption process. *Water Science e Technology*, v. 43, p. 25-33, 2001.

FÉRIS, L. A. Remoção de íons Cu, Zn e Ni por sorção-flotação de um rejeito do beneficiamento do carvão - processo FPS. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 1998.

FÉRIS, L. A. Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 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.

FILHO, J. R. A. Avaliação ambiental e do potencial de aproveitamento de um módulo de rejeitos de carvão na região carbonífera de Santa Catarina. Dissertação de

Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

FILHO, J. R. A. Aproveitamento de rejeitos de carvão em Santa Catarina, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2014.

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.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die ad-sorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57, p. 385-470, 1906.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinza de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

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

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. In: Theoretical. *Journal Colloid Interface Science*, v. 47, p. 755–765, 1974.

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.

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

GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU, C.; ZHU, H.; ALBERTSDOTTIR, D.; HUTSON, J.; SIMMONS, C. T.; GINIC-MARKOVIC, 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.

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

HARO, N. K. Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2012.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v. 99, p. 225-243, 2001.

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

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

IEA - International Energy Agency. Coal Information, Paris, 556 p., 2012

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

JOÃO, J. J.; MACHADO, D. B.; BORTOLATTO, L. B. Utilização de adsorventes natural na remoção de nitrato presente em água para abastecimento na avicultura. In. *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2011.

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.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, p. 734-738, 2004.

KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. 4 ed. USA: Taylor and Francis Group, 534 p., 2011.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; MEXIAS, A.; BALBINOT, M.; LEVANDOWSKI, J.; WILLETT, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 84: p. 213-236, 2010.

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

KAZEMIAN, H.; MALLAH, M. H. Removal of chromate ion from contaminated synthetic water using MCM-41/ZSM-5 composite. *Iraian Journal of Environmental Health Sciences e Engineering*, v. 5, n 1, p. 73-77, 2008.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEE, Hong-Joo; HONG, Min-Kyoung; HAN, Sang-Don; CHO, Seung-Hee; MOON, Seung-Hyeon. Fouling of an anion exchange membrane in the electro dialysis desalination process in the presence of organic foulants. *Water Research*. v. 4, p. 1289-1298. 2013.

LI, Z.; DU, Y.; HANLIE, H. Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p. 473–477, 2008.

LIOU, 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.

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.

MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. 8th ed Boca Raton, Florida: Lewis, 783 p., 2005.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. *Reuso de água*. 1ª ed., Barueri, SP: Manole, 2003.

MORENO, C. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.

MURPHY, A. P. Chemical removal of nitrate from water. *Nature*, v. 350, p. 223–225, 1991.

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.

NASCIMENTO, C. R. Estudo sobre tratamento térmico e mudança superficial da Diatomita de Punaú-RN para o desenvolvimento de um auxiliar de filtração. Dissertação de Mestrado em Ciências Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

NASCIMENTO, F. M. F. *et al.* Impactos ambientais nos recursos hídricos da exploração de carvão em Santa Catarina. In: *I Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto e II Congresso Brasileiro de Mina Subterrânea*, 2002.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA A. C. A.; VIDAL, C. B. V.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza-Ceará, 256 p., 2014.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

NIEDERSBERG, C. Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, 2012.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Inc. Lewis Publishers, Michigan, USA, 1992.

OLIVEIRA, M. F. D. Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

ONYANGO M. M.; MAURICE S.; AOYI, O.; OTIENO, F. Functionalised natural zeolite and its potential for treating drinking water containing excess amount of nitrate. *South African Water Research Commission*, v. 36, p. 5-15, 2010.

ÖZTÜRK N., BEKTAS T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*. p. 155-162, 2004.

PENNINGTON, J. A. T. Dietary exposure models for nitrates and nitrites. *Food Control*, v. 9, p. 385–395, 1998.

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

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley e Sons, New York, p.432, 1984.

SCHICK, P. C.; PAILLAUD, J. L.; PATARIN, J.; CALLAREC, C. M. Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite Joachim. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, p. 395–400, 2010.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SHRIMALI, M.; SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. *Environmental pollution*, v. 112, n. 3, p. 351–359, 2001.

SIECESC, Disponível em:
<http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2014.pdf>, 2015.

SILVA, A. T., Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Trabalho de Conclusão de Curso em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S. Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira, São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

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

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Química ambiental*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 334 p., 2009.

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.

STOLL, G. C. Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SULLIVAN, E.; CAREY, J. W.; BOWMAN, R. S. J., Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite. *Journal Colloid Interface Science*. v. 206, p. 369–380, 1998.

TÓTH, J. *Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis*, Marcel Dekker Inc., 1st edition, 2001.

TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*, third ed. New York: McGraw-Hill, 1981.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System Nitrate (CASRN 14797-55-8). Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0076.htm>> Acesso: 24 de fevereiro de 2016], 1991.

U. S. EPA - United States Environmental Protection Agency. Method 4500 NO₃⁻ B. Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method. Washington: EPA, 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.

WARD, M. H.; DEKOK, T. M.; LEVALLOIS P.; BRENDER, J.; GULIS, G.; NOLAN, B. T.; VANDERSLICE, J. Drinking-water nitrate and health--recent findings and research needs. *International Society for Environmental Epidemiology*. v. 113, p. 1607-1614, 2005.

WCI - World Coal Institute. The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal. World Coal Institute, Londres, Inglaterra, 44 p., 2005.

WOLFE, A. H.; PATZ, J. A. Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *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.

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.

ZANELLA, O. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl_2 : estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

ZANELLA, O. Produção do carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

ZEN, B. P., Síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão e aplicação como sólido adsorvente. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHAO, K. R. *et al.* Emission characteristic analysis of urban domestic pollution sources in China. *Procedia Environmental Sciences*, v. 2, p. 761-767, 2010.

ANEXOS

ANEXO A

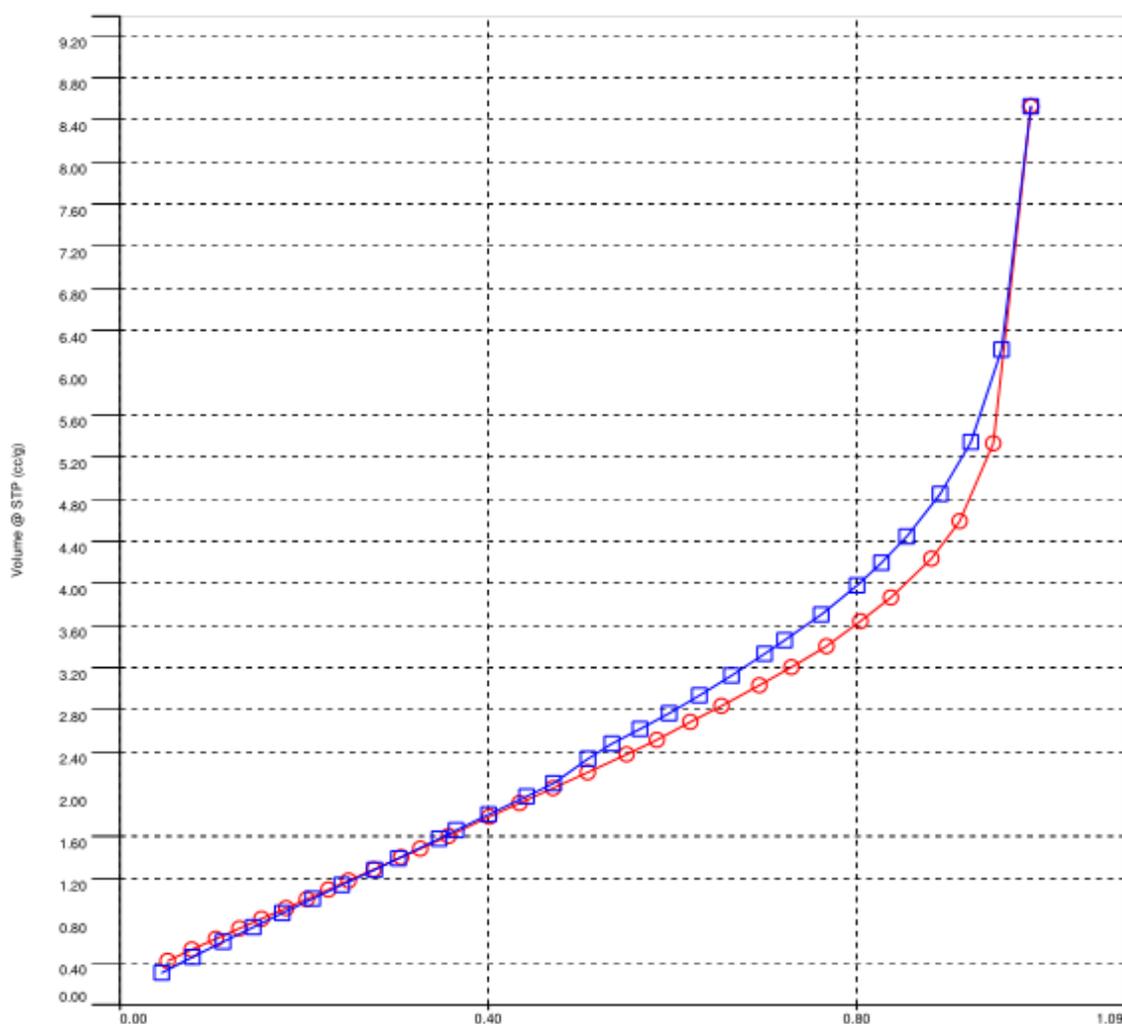
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02



Analysis		Date: 2016/04/06	Report	Date: 2016/04/18
Operator:	LACER	Filename:	LACER	
Sample ID:	R1BRUTO	Comment:	20160406_2.qps	
Sample Deac:		Sample Volume:	0.669 cc	Sample Density: 1 g/cc
Sample weight:	0.669 g	Outgas Temp:	300.0 C	
Outgas Time:	0.4 hrs	Bath Temp:	273.0 K	
Analysis gas:	Nitrogen	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	2016/04/06 19:57:00	Instrument: Nova Station A
Analysis Time:	146.3 min			
Cell ID:	2			

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02

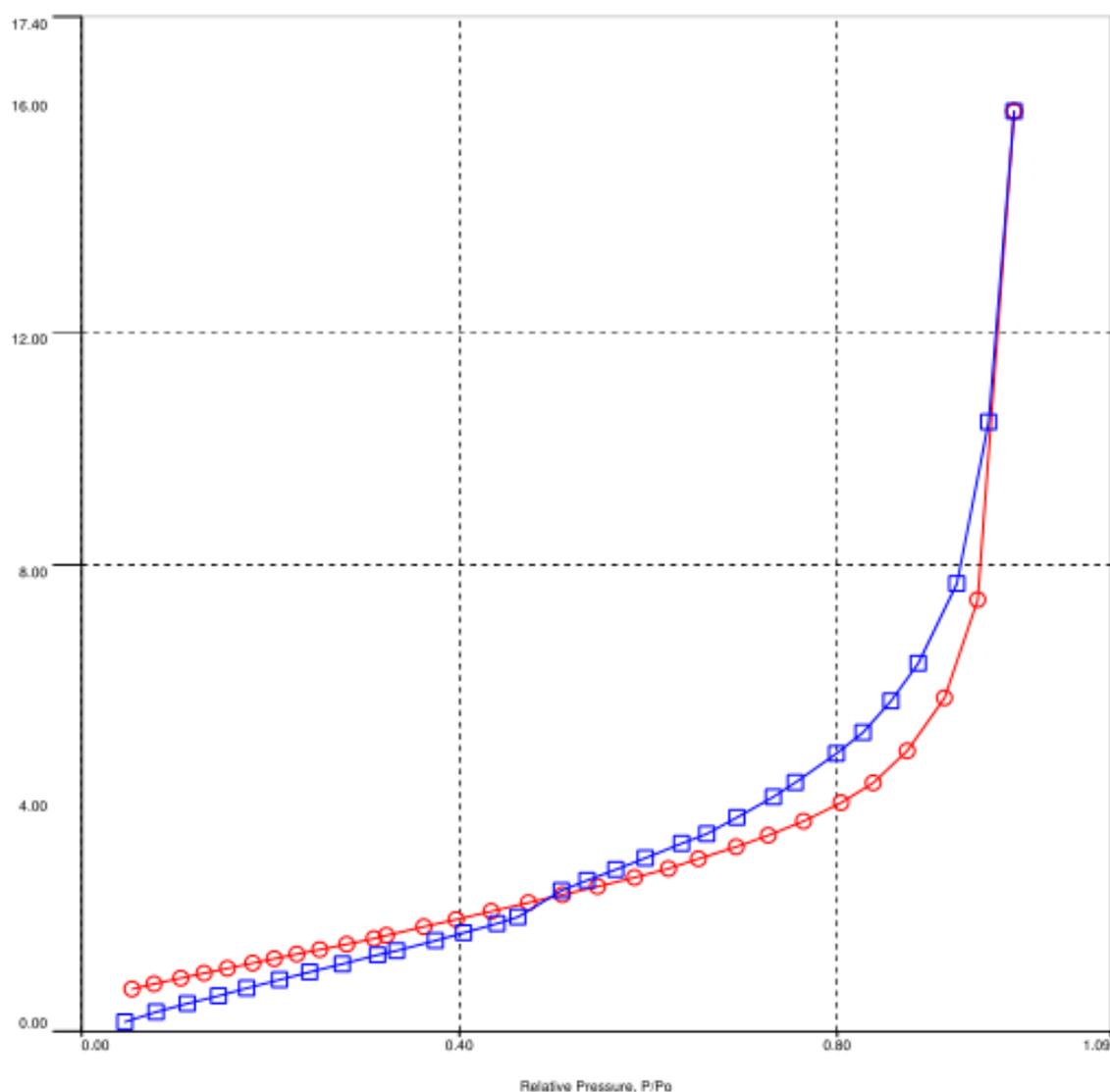


Analysis			Report		
Operator:	LACER	Date:2016/03/30	Operator:	LACER	Date:2016/03/30
Sample ID:	R1CALC	Filename:	20160329_1.qps		
Sample Desc:		Comment:		Sample Density:	1 g/cc
Sample weight:	0.4728 g	Sample Volume:	0.4728 cc		
Outgas Time:	0.4 hrs	Outgas Temp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K		
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis Time:	172.9 min	End of run:	2016/03/30 21:19:01	Instrument:	Nova Station A
Cell ID:	3				

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å ²		



Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2012, Quantachrome Instruments
version 11.02



Analysis			Report		
Operator:	LACER	Date: 2016/03/17	Operator:	LACER	
Sample ID:	RCALCHDTMABR	Filename:	20160316_4.qps	Date: 2016/03/18	
Sample Desc:		Comment:			
Sample weight:	0.6496 g	Sample Volume:	0.6496 cc	Sample Density:	1 g/cc
Outgas Time:	0.4 hrs	Outgas Temp:	300.0 C		
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K		
Press. Tolerance:	0.100/0.100 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout:	240/240 sec (ads/des)
Analysis Time:	130.2 min	End of run:	2016/03/17 19:44:33	Instrument:	Nova Station A
Cell ID:	2				

Isotherm : Linear

Data Reduction Parameters						
Adsorbate	Nitrogen		Temperature	77.350K		
	Molec. Wt.:	28.013	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density:	0.808 g/cc

