Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO ÁCIDA DE CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE AMÔNIA

Charles I. Pasqual[1], Ademir J. Zattera[2*] e Lídia K. Lazzari[1]

1 – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS.
2 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) R. Francisco Getúlio Vargas,1130 – Petrópolis, Caxias do Sul, CEP 95070-560, RS.
charlespasqual2017@gmail.com

RESUMO

Amônia é encontrada em lixiviados de aterro e a sua remoção desses efluentes faz-se necessária para que não haja contaminação de rios e lençóis freáticos, ocasionando a mortandade de peixes e outros seres vitais ao ciclo da vida. Por isso, o presente estudo visa avaliar o desempenho de carvão ativado e carvões modificados acidificadamente na remoção de amônia em soluções sintéticas. A acidificação do carvão ativado adquirido comercialmente foi realizada com os ácidos H_3PO_4 (CAH), HNO_3 6M (CAN) e H_2SO_4 (CAS). Foram realizados ensaios de sorção com soluções sintéticas em concentrações de nitrogênio amoniacal de (250, 500, 625, 750 e 1200 mg/L de NH_3) que simulam etapas convencionais de tratamento em aterros sanitários. A caracterização do carvão comercial e carvões modificados foi realizada através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV), Brunauer, Emmett e Teller (BET), Barret, Joyner e Halenda (BJH) e capacidade de sorção de nitrogênio amoniacal. A análise de FTIR demonstra que houve modificação química nos carvões modificados devido a alteração nas bandas em relação ao carvão comercial não modificado. O trabalho demostrou por análises das isotermas, DFT, BET que o carvão ativo e as modificações ácidas caracterizam-se como mesoporosos e com acréscimo em suas áreas específicas superficiais de 122,4 % no CAH, 112% no CAN e 85,2 % no CAS. A cinética de adsorção foi identificada como pseudo segunda ordem com valores de R^2 próximos a 1 e também ocorreu adequações ao modelo de primeira ordem. A modificação ácida do carvão ativado com ácido sulfúrico apresentou melhores resultados, obtendo uma capacidade de sorção de 6250 $mg.g^{-1}$ de com a molécula de amônia.

Palavras-chave: *amônia, aterro sanitário, carvão ativado, efluente, sorção.*

INTRODUÇÃO

A produção de lixiviados de aterros é considerado um dos motivos que levam à contaminação das águas subterrâneas, a principal fonte de água potável em muitos países. Poluentes tóxicos tais como metais pesados, orgânicos e compostos inorgânicos são encontrados nesses cursos d'água superficiais e lençóis freáticos. A amônia aquosa $NH_3(aq)$ é altamente perigosa à vida aquática e produz eutrofização – no corpo receptor ocorre uma coloração turva devido a multiplicação de algas que obstruem a passagem de oxigênio para este sistema – exemplo de corpos receptores: lagos e rios[2]). A toxicidade ocorre em concentrações muito baixas sendo a faixa limite permitida pela legislação vigente de 20 mg/L. Várias tecnologias são usadas para remover esses contaminantes de fontes de água, por ex: tratamento anaeróbico, eletrocoagulação, filtração, adsorção de carvão ativado entre outros tratamentos[6]. Os processos de tratamento de lixiviados de aterro sanitário são muito complexos, caros e geralmente requerem vários processos devido à sua alta carga, composição química complexa e volume sazonalmente variável[3]. O tratamento biológico também pode remover parcialmente contaminantes, mas sua eficiência de remoção geralmente é de baixa a moderada devido ao fato de que os contaminantes são relativamente resistentes à biodegradação. Dentre os processos de tratamento de lixiviado de aterro sanitário destaca-se a adsorção fazendo uso do carvão ativado (CA). Este emergiu como uma estratégia tecnológica para o tratamento de águas residuais, devido ao seu design simples, facilidade de operação, resistência a substâncias tóxicas e alta capacidade para remoção de uma ampla gama de poluentes[7]. Os CA é um material que contêm elevada área superficial, porosidade e importantes grupos químicos superficiais como hidroxilas, carbonilas entre outros. A adsorção no CA tem sido relatada como um método eficaz para remover a matéria orgânica refratária de elevada massa molar em soluções aquosas[9].
A proposta desta pesquisa é avaliar a adsorção de amônia realizada através de soluções sintéticas que simulam concentrações de lixiviados de aterro sanitário. Para tal, foi utilizado um carvão ativado comercial e a partir deste, foram conduzidas modificações químicas a fim de melhorar a capacidade de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão ativado foi adquirido foi da Cinética Reagentes e Soluções. A amônia utilizada foi a solução de Hidróxido de Amônio da (Cinética Reagentes e Soluções), Ácido Clorídrico P.A (VETEC), Ácido Sulfúrico P.A (VETEC), Ácido Fosfórico P.A da Synth, Ácido Nítrico P.A (QUIMEX) e filtro da marca MF ™ Membrane Filters (0,45 μm).

METODOLOGIA

As amostras dos adsorventes acidificados, foram produzidas por agitação mecânica de 150 rpm, de carvão ativado (CA) em diferentes concentrações de ácidos, variando-se conforme cada acidificação:

- CA:H_3PO_4 1:1 mássico por 24 horas, nomeado CAH
- CA:HNO_3 1:10 - 1 grama / 10 ml de solução 6M do ácido nítrico por 1 hora a 80°C, nomeado CAN
- CA:H_2SO_4 – 0.1:100 0.1 grama / 100 ml de solução 20 mmol/L de ácido sulfúrico por 6 horas, nomeado CAS

O efluente sintético foi produzido a partir de base de amônia com concentrações de 250 mg / L, 500 mg / L e 1000 mg / L de NH_3.

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A morfologia dos adsorventes foi avaliada por MEV-FEG com o objetivo de verificar o aspecto do material diante de interações químicas, físicas ou ambas.

Nas análises de FTIR a faixa é de 500 e 4000 cm^{-1}. Foram preparadas pastilhas com KBr para que fosse conduzida a análise. Realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL) com o aparelho espectrofotômetro Perkin Elmer Analyst 200.

A área superficial específica pode ser determinada por adsorção/dessorção de N_2 (gás inerte), com base no método Brunauer, Emmett e Taller (BET). Adsorção de N_2 em superfícies sólidas a baixas temperaturas, originando uma equação que permite conhecer a forma da isoterma da adsorção e o volume de gás necessário para formar uma camada[4]. Este método é amplamente utilizado para determinação da porosidade e da superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, argilas, carvões e solos[9].

CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS ADSORVENTES

Os experimentos de capacidade de sorção de amônia no carvão ativado foram realizados com concentrações de 250 mg / l, 500mg / l, 1000 mg / l da solução sintética de amônia, sob agitação de 150 rpm por 330 min, conforme fluxograma apresentado na figura 1. Foram utilizados 4,0 g / L do CAH, 1,0 g / L do CAN e 0,1 g / L do CAS.

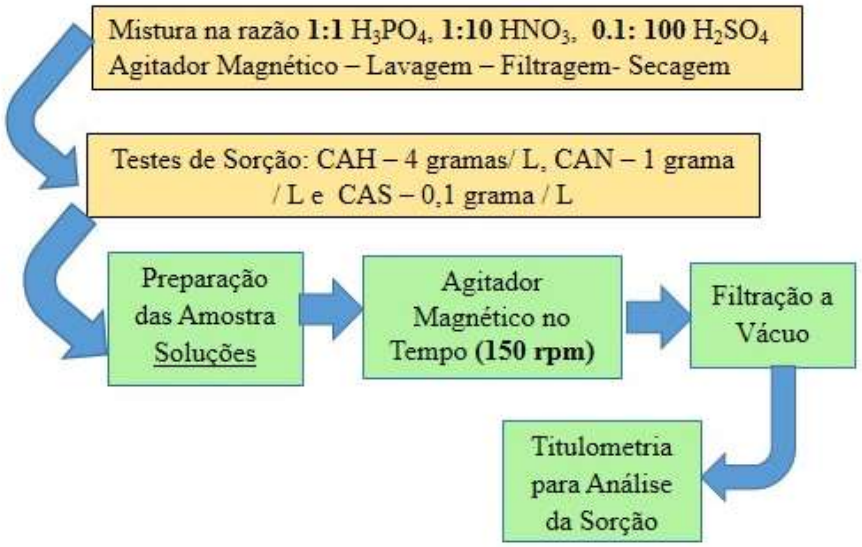

Figura 1. Fluxograma método de ensaio com adsorventes nas soluções

Durante o processo de sorção, as amostras foram retiradas em determinados intervalos de tempo de 10, 20, 35, 50, 70, 180 e 330 min. Após separação por filtragem a vácuo, a capacidade de adsorção (qt) de amônia foi calculada a partir da equação A.

$$qt = \frac{(Co - Ct)V}{m} \qquad \text{(A)}$$

onde C_o é o íon concentrado inicial da NH_3 (mg / L), C_t é concentração sorvida de NH_3 (mg / L) no tempo t, V é o volume das soluções dos elementos de interesse a serem sorvidos, e m é a massa do carvão ativado utilizado (g).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

MICROGRAFIAS

Na Figura 2 é observada as mudanças ocorridas pela acidificação do carvão ativado pelos três métodos realizados. Nos adsorventes modificados destacou-se as diferenças texturais e morfológicas em cada micrografia avaliando a ampliação do grão destes carvões. Os diâmetros ilustrados na Figura 2 mostra a porosidade dos materiais e os classificam como mesoporosos. Chavez et al., 2010[5], fizeram uso de uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia de um carvão ativado produzido a partir de borra de café e ativado com H_3PO_4. Uma superfície irregular foi verificada pelos autores e as cavidades da estrutura vegetal da biomassa ficaram evidenciadas na imagem do autor.

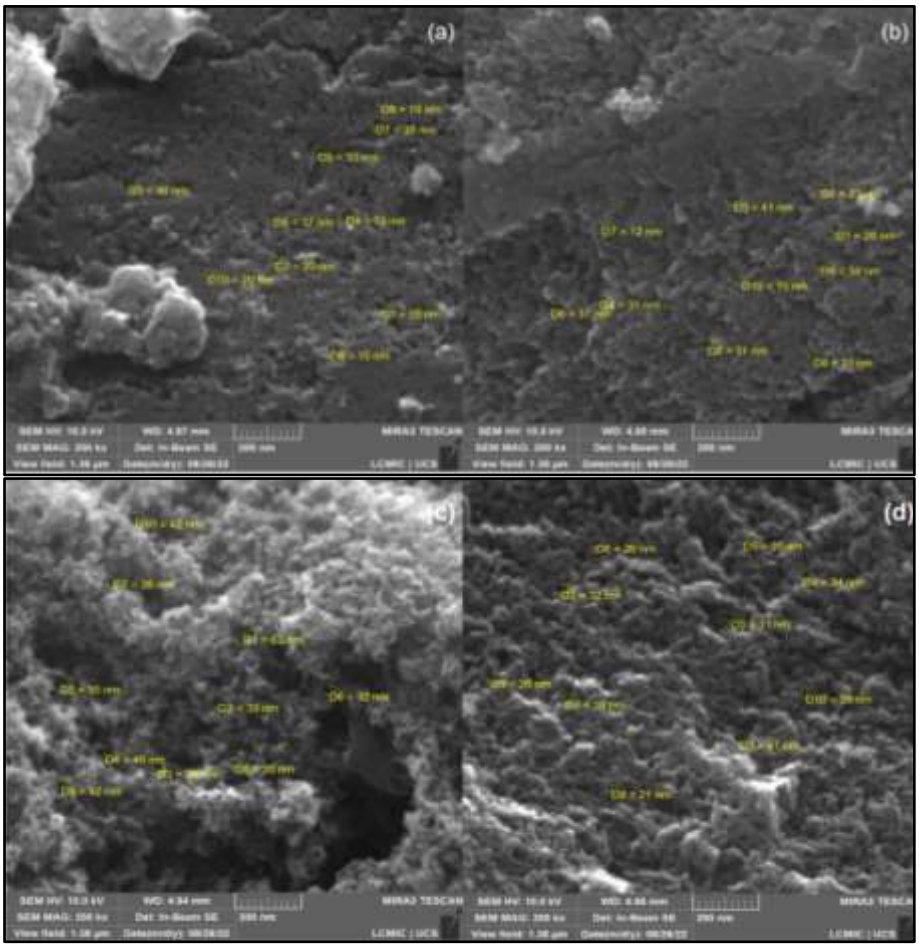

Figura 2 – Micrografias: (a) CA, (b) CAH, (c) CAN, (d) CAS, aumento de 200Kx.

ANÁLISE DE FTIR

Na Figura 3 é possível verificar a modificação entre o carvão ativado sem tratamento químico para os demais materiais produzidos (com ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico), a partir da análise de FTIR.

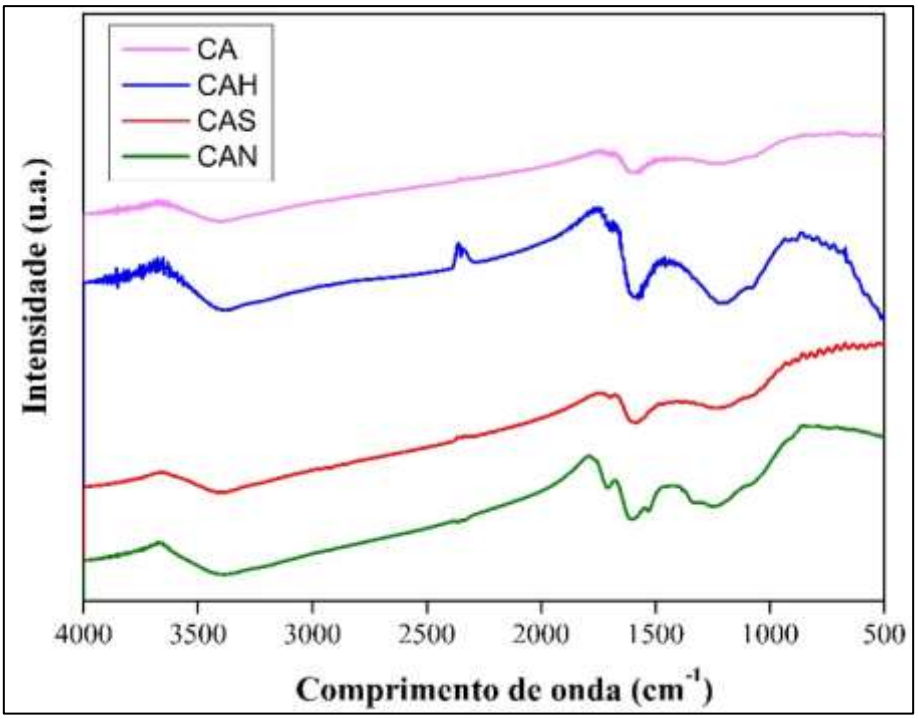

Figura 3 – FTIR para CA em comparação a CAH, CAS e CAN

No espectro é demostrado um comparativo da transmitância de Fourier dos diferentes carvões ativos. As mais significantes bandas são nas regiões de 3400, 1700, 1500, 1200 e 700 cm^{-1}. A banda em torno do 3420 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo –OH. A banda de 1380 cm-1, representa dobramentos C-H de alcanos (como CH e CH_2). A banda em torno de 1100 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos C-O de alcoóis e fenóis, e o pico de 1621 cm^{-1} corresponde as ligações C=C de anéis aromáticos; característico dos carvões utilizados. Abaixo da faixa de 1000 cm^{-1}, tem-se o pico de 620 cm^{-1}, a qual destaca-se uma região de deformações de ligações π, C=C[2].

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E TAMANHO DE PORO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados de área superficial específica e tamanho médio de poros, do carvão ativado comercial e dos carvões modificados quimicamente com a utilização de diferentes ácidos.

Tabela 1: Dados obtidos por Ensaios de BET (Ensaio Quantachrome Instruments)

Adsorventes	Área Superficial (m^2 / g)	Média de raio do Poro (Å)
CA	562	22.9712
CAH	1250	19.4338
CAN	1192	19.1302
CAS	1041	19.4940

O aumento da área superficial tornou-se por meio de interações químicas com os sítios ativos do carvão que favorecem a ativação ácida. É possível observar que houve um aumento na área superficial específica com a utilização do tratamento químico. O carvão ativado que

apresentou o maior valor de área superficial específica foi o CAH, cujo foi tratado com H_3PO_4. Para este material, a área obtida foi de 1250 m^2/g. Todos os materiais apresentaram tamanho de poro classificado como mesoporo. Esta classificação indica o potencial de utilização destes materiais para fins de adsorção em fase líquida.

CAPACIDADE DE SORÇÃO

Na Figura 4 é demonstrada a capacidade de adsorção para carvão ativo e os modificados sendo que o CAS se destacou entre os demais, pela maior capacidade de adsorção de amônia na forma iônica nas concentrações de 250, 500 e 1000 mg/L.

A capacidade de sorção de 250 mg / L de NH_3 a qual para o CAS foi de 2206 mg / L. Já para a concentração de 500 mg / L de NH_3 o CAS obteve 3290 mg / L e na concentração de 1200 mg / L de NH_3 repetiu-se o CAS com a melhor performance de 6750 mg/g de NH_3 adsorvidos por grama do carvão ativado modificado, valores superiores aos encontrados na literatura.

A pesquisa e trabalho de Halim et al. (2010b)[9] demostraram que o desempenho de um compósito, zeólita e carvão ativado são respectivamente 24.39 mg / g, 17.45 mg /g e 6,08 mg / g. Halim et al. (2009)[8] conseguiu 27.47 mg / g em sua pesquisa com adsorvente compósito de carvão ativado-zeólita. Kehl (2015) obteve no experimento 45% de remoção no que ela identificou como a concentração ótima de 50 mg / L de NH_3

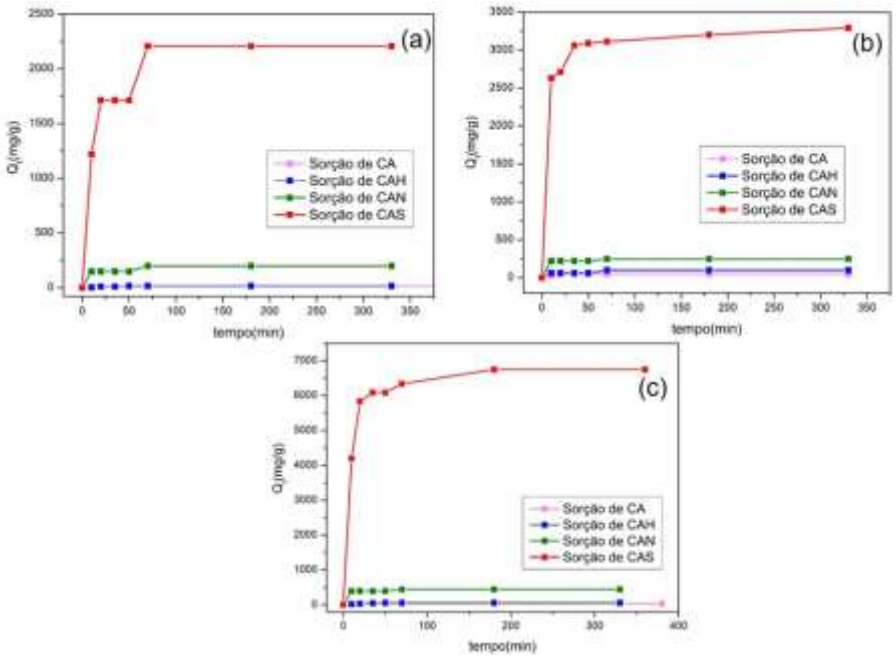

Figura 4 – Capacidade de sorção de NH_3 avaliadas para os diferentes adsorventes respectivamente (a) 250 mg / L, (b) 500 mg / L (c) 1000 mg/L

CONCLUSÕES

O trabalho demostrou por análises de BET e de DFT que o carvão ativado e os modificados por diferentes ácidos foram caracterizados como mesoporosos e que houve um acréscimo considerável em suas áreas superficiais. Nas micrografias foram notáveis as diferenças de morfologia constatada em suas imagens. O CAS apresentou os melhores resultados de adsorção onde obteve uma capacidade de sorção para concentrações de N –NH_3, sendo superior a 2200 mg / L.

REFERÊNCIAS

1. VOGEL, A.I Análise Química Quantitativa, 6ª. ed. Rio de Janeiro LTC, c2002 488p.
   RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. New York, 1984.
   RUTHVEN, D. M., Encyclopedia of Separation Technology – Volume 1, John Wiley & Sons: New York, 1997.
2. AGUILAR C.; Garcia R.; Soto-Garrido G. and Arriagada, R. (2003). Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. Applied Catalysis B: Environmental, 46 (2), 229-237 https://doi:10.1016/s0926-3373(03)00229-7
3. BU, L.; Wang, K.; Zhao, Q.L.; Wei, L.L.; Zhang, J.; Yang, J.C. (2010) Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1-3, p. 1096-1105. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.118
4. CAMARGO, Vanessa Rodrigues; DIMIRAS, Alessandra Bortoletto; COLLINS, Carol Hollingworth; COLLINS, Kenneth Elmer. Sílicas hidroxiladas através de isotermas cinéticas de adsorção. Anais da 29ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Campinas, 2006.
5. CHÁVES, R.P; Pizzarro E.C.; Galiano Y.L. Landfill leachate treatment using activated carbon obtained from coffee waste Technical Article Eng Sanit Ambient | v.24 n.4 | jul/ago 2019 |833-842 Disponível em: Doi:10.1590/S1413-41522019178655
6. ERABEE, I. K., Ahsan, A., Jose, B., Aziz, M. M. A., Ng, A. W. M., Idrus, S., & Daud, N. N. N. (2017). *Adsorptive Treatment of Landfill Leachate using Activated Carbon Modified with Three Different Methods. KSCE Journal of Civil Engineering, 22(4), 1083–1095.* https://doi:10.1007/s12205-017-1430-z
7. FOO, K.Y.; Lee, L.K.; Hammed, B.H. (2013) Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating. Chemical Engineering Journal, v. 222, p. 259-264. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.032
8. HALIM, A.A.; Aziz, H.A.; Johari, M.A.M.; Ariffin, K.S; Adlan M.N.(2009) Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance. Journal of Hazardous Materials, v.175, p. 960–964
9. HALIM, A.A.; Aziz, H.A.; Johari, M.A.M.; Ariffin, K.S. (2010) Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. Desalination, v. 262, n. 1-3, p. 31-35. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.036
10. PENA, Eloisio Queiroz; VIEIRA, Cláudio Batista; SILVA, Carlos Antônio da; SESHADRI, Varadarajan; ARAÚJO, Fernando Gabriel da Silva. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concentrados de minérios de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 4, n. 4, p. 53–57, 2008.
11. DOTTO, G. L.; ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS PELO BIOPOLÍMERO QUITOSANA. Rio Grande, 2010, p. 3-41
    Dissertação -Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos
    Universidade Federal do Rio Grande – Escola de Química e Alimentos
12. KEHL, C. C. P. L. Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado. 2015. 43f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2015.
13. LAZZARI, L. |K.**;** PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CRIOGÉIS DE CELULOSE *Pinus elliottiii* PARA A ADSORÇÃO DE PETRÓLEO. Caxias do Sul, 2017, p. 66-86
    Dissertação – PGEPROTEC. Universidade de Caxias do Sul
14. NASCIMENTO, B. F. ADSORÇÃO DE FURFURAL EM CARVÃO ATIVADO DO ENDOCARPO DE AÇAÍ. Recife, 2019, p. 27-44
    Dissertação – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

EVALUATION OF ACID MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON FOR AMMONIA REMOVAL

Ammonia is found in landfill leachates and its removal from these effluents is necessary so that there is no contamination of rivers and groundwater, causing the death of fish and other beings vital to the life cycle. Therefore, the present study aims to evaluate the performance of activated carbon and acidified modified carbons in the removal of ammonia in synthetic solutions. Acidification of commercially purchased activated carbon was performed with H_3PO_4 (CAH), 6M HNO_3 (CAN) and H_2SO_4(CAS) acids. Sorption tests were carried out with synthetic solutions at concentrations of ammoniacal nitrogen (250, 500, 625, 750 and 1200 mg/L of NH_3) that simulate conventional treatment steps in sanitary landfills. The characterization of commercial coal and modified coals was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Micrography (SEM), Brunauer, Emmett and Teller (BET), Barrett, Joyner and Halenda (BJH) and capacity of ammoniacal nitrogen sorption. The FTIR analysis demonstrates that there was chemical modification in the modified coals due to the alteration in the bands in relation to the commercial unmodified coal. The work showed by analysis of isotherms, DFT, BET that the active carbon and the acid modifications are characterized as mesoporous and with an increase in their specific surface areas of 122.4% in the CAH, 112% in the CAN and 85.2% in the CAS The adsorption kinetics was identified as pseudo second order with R2 values close to 1 and there were also adjustments to the first order model. The acid modification of activated carbon with sulfuric acid showed better results, obtaining a sorption capacity of 6250 mg.g-1 with the ammonia molecule.

Keywords: *ammonia, landfill, activated carbon, effluent, sorption.*