



## **9550 - CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Sara Sales de Araújo**<sup>(1)</sup>

Graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária, Mestranda em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

**Renata Medici Frayne Cuba**<sup>(2)</sup>

Graduada em Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento.

**Francisco Javier Cuba Teran**<sup>(3)</sup>

Graduado, Mestre e Doutor em Engenharia Civil.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Coronel João Batista de Toledo, Qd. 22 Lt. 04C, Vila Souza, Aparecida de Goiânia, Goiás - CEP: 74987-740 - Brasil - Tel: +55 (62) 98293 – 9876 - E-mail: sara\_salles@hotmail.com.

### **RESUMO**

O Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) pode ocorrer em grandes quantidades em águas subterrâneas, que em muitos casos são utilizados para abastecimento público. O desenvolvimento de tecnologias eficazes e de baixo custo para a remoção de compostos nitrogenados tornou-se necessária ao passo que os impactos negativos da contaminação verificaram-se efetivos para a saúde humana, e as legislações ponderaram parâmetros mais restritivos. O destaque da adsorção com emprego de adsorventes de baixo custo se deve ao reconhecimento por ser um método efetivo e econômico, podendo ser empregado como matéria prima resíduos de atividades agroindustriais. Este presente estudo objetivou avaliar a viabilidade do uso sabugo de milho como precursor para produção de carvão ativado quimicamente com HCl concentrado para remoção de nitrato de soluções aquosas. Fatores que influenciam a adsorção como potencial de carga zero, pH e massa de adsorvente foram estudados para obtenção da otimização. Elevadas capacidades adsorptivas foram encontradas para a maior quantidade de massa e pH 6, resultando em remoção de aproximadamente 92%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sabugo de milho, carvão ativado, nitrato.

### **INTRODUÇÃO**

Em águas naturais ou efluentes domésticos e industriais, as formas nitrogenadas são de grande interesse, em ordem decrescente de estado de oxidação, tem-se: nitrato, nitrito, amônia e nitrogênio orgânico. Todas essas formas, inclusive o nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ), estão presentes no chamado ciclo do nitrogênio. A forma nitrogenada referente ao último estado de oxidação, o Nitrato geralmente ocorre em pequenas quantidades em águas de superfície, mas pode ocorrer em grandes quantidades em águas subterrâneas.

Trata-se de um nutriente essencial para muitos seres autótrofos fotossintéticos, sendo em alguns casos considerado nutriente limitante de crescimento populacional. Porém, há uma restrição em até  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrogênio na forma de nitrato para águas de abastecimento, uma vez que a ingestão de água com elevadas concentrações deste ion pode resultar em problemas graves para a saúde humana, como metahemoglobinemia em crianças e câncer de estômago em adultos (GEORGE et al., 2001). Assim, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para a remoção de nitrogênio tornou-se necessária ao passo que os impactos negativos da contaminação verificaram-se efetivos e as legislações ponderaram parâmetros mais restritivos.

A crescente preocupação em relação a tecnologias que sejam eficientes e econômicas tornou a adsorção proposta de relevante interesse técnico e científico, considerando que o processo pode ser operado com emprego de materiais adsorventes efetivos e baratos para a mobilização de nitrogênio através da sorção direta de nitratos (SINGH et al., 2010). A adsorção é um fenômeno de superfície, onde o poluente é aderido ao material adsorvente. Em suma, o processo de adsorção explora a predisposição que certos sólidos possuem de aderir em sua superfície substâncias específicas, presentes em soluções aquosas. O destaque da adsorção com emprego de adsorventes de baixo custo se deve ao reconhecimento por ser um método efetivo e econômico, que apresenta vantagens tais como alta flexibilidade, simplicidade de projeto, facilidade de operação (LUIZ DOTTO et al., 2011).

O carvão ativado devido sua alta área superficial e estrutura porosa possui ótimas propriedades adsorventes e baixo custo, colocando-o como uma importante opção para a eliminação de poluentes inorgânicos da água. Diante de uma vasta quantidade de precursores que podem ser usados no processo de produção dos carvões ativados, resíduos de



origem vegetal têm sido empregados como matéria prima, com destaque aos resíduos agroindustriais, oriundos das atividades desenvolvidas pelo homem, dentre as quais se destaca a atividade do cultivo de milho (TSENG; TSENG; WU, 2006).

Em contrapartida ao desenvolvimento produtivo, verifica-se uma eminente geração de resíduos, como os sabugos, que correspondem a 13% do peso bruto da espiga (USDA, 2018). Desse modo, alternativas devem ser buscadas com a finalidade de permitir uma destinação adequada a esse tipo de resíduo agroindustrial, onde é focada sua utilização como adsorvente rentável de baixo custo empregado em processos de descontaminação ambiental, avaliando sua utilização para a produção de carvão ativado.

## **OBJETIVOS**

O objetivo geral do presente estudo consiste em avaliar a viabilidade da utilização do carvão ativado produzido a partir de sabugo de milho, ativados quimicamente com ácido clorídrico concentrado (HCl) para remoção de Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) em soluções aquosas. Ainda, os objetivos específicos são a produção de carvão ativado, definição das melhores condições de adsorção relacionadas ao pH e dosagem de adsorvente.

## **METODOLOGIA**

Como precursor dos materiais adsorventes empregou-se sabugos de milho doados por um estabelecimento comercial localizado na região metropolitana de Goiânia, Goiás. Os reagentes aplicados para condução dos ensaios foram Ácido Clorídrico 37% P.A.(HCl) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ).

Os resíduos foram triturados em moinho de facas, lavados com água destilada para remoção de impurezas e posteriormente secos em estufa à temperatura de 105°C até massa constante para obtenção da biomassa. A biomassa foi misturada com HCl concentrado na proporção de 1:1 (biomassa:solução concentrada de HCl) e levada a mufla na temperatura de 350° durante 30 minutos, adaptado de Miodrag Belosevic (2014). Após o aquecimento, o carvão ativado foi lavado com água desionizada e com solução de bicarbonato de sódio a 1% ( $\text{NaHCO}_3$ ) para remover os resíduos de ácido. Em seguida, os materiais de biochar foram lavados com água desionizada várias vezes até o pH do sobrenadante ser aproximadamente 7.0, e seco posteriormente em estufa a 105° por 24h.

A adsorção de íons nitrato em carvão ativado foi estudado por experimentos em lotes, todos realizados em triplicata. Uma solução de nitrato de estoque ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi utilizada em experiências de adsorção. Determinou-se o quantitativo de nitrato por análise espectrofotométrica descrita na metodologia do Standard Methods of Examination of Water and Wastewater utilizando espectrofotômetro em comprimentos de onda 220nm e 275nm (APHA, 1992).

Para a determinação do potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zc}}$ ) do carvão ativado, foram adicionados 30 mL de solução de KCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a frascos erlenmeyers de 250 ml cada, e ajustados os pH inicial ( $\text{pH}_i$ ) variando de 2 a 10 pela adição de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ou NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os valores do  $\text{pH}_i$  das soluções foram medidos sem que a solução tivesse contato com o adsorvente. Em cada um dos frascos foram acrescentados  $100 \pm 1 \text{ mg}$  dos adsorventes e os frascos foram tampados com filme PVC. As suspensões foram deixadas sob agitação constante de forma que toda amostra tornasse homogênea, durante 24h para que atingissem o equilíbrio (NUNELL et al., 2015). As suspensões foram então filtradas e os valores de pH final das soluções ( $\text{pH}_f$ ) sobrenadantes foram anotados. O valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  é o ponto em que a curva de  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_f - \text{pH}_i$ ) em função do  $\text{pH}_i$  cruza a linha de zero.

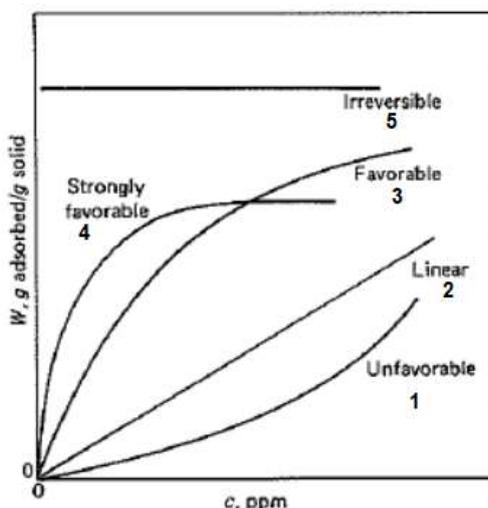
Para os ensaios de otimização de pH de adsorção a quantidade fixa de cada adsorvente seco foi definida em  $0,5 \pm 0,001 \text{ g}$  e 30 ml de solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A fim de investigar os efeitos do pH na adsorção de nitrato, as soluções de  $\text{NaNO}_3$  foram ajustadas a diferentes valores de pH variando de 2 a 10 por soluções diluídas de NaOH ou HCl (DEMIRAL; GUNDUZOGLU, 2010). Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers e agitados a 180 rpm em mesa agitadora tipo shaker, por um período de 24 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas com filtros qualitativos e a concentração de nitrato no sobrenadante foi determinada. O valor de pH que fornece a remoção máxima de nitrato foi determinado.

Nos ensaios de otimização de massa adsorvente, ou seja, carvão ativado, a dosagem ótima foi determinada fixando o pH ideal admitido anteriormente, agitados a 180 rpm no tempo de contato de 24 horas. A massa de



material adsorvente foi variada entre 0,1 a  $1 \pm 0,001$  g em 30ml de solução de  $\text{NaNO}_3$  ( $20\text{mg.L}^{-1}$ ). As amostras foram filtradas com filtros qualitativos e remoção máxima de nitrato foi determinada.

As isotermas mais comuns apresentam formatos característicos, assim como mostrado na Figura 01. Na figura citada consta a classificação da isoterma de acordo com seu formato, podendo estas serem: desfavoráveis<sup>(1)</sup> pois cargas sólidas relativamente baixas são obtidas e levam a zonas de transferência de massa bastante longas no leito, sendo que isotermas desta forma são raras, mas vale a pena estudar para ajudar a entender o processo de regeneração; linear<sup>(2)</sup> onde a quantidade de contaminante adsorvido é proporcional a concentração dele na solução; favorável<sup>(3)</sup>, se adapta a isoterma de Langmuir, pois uma quantidade relativamente elevada da carga de sólidos pode ser obtida em baixas concentrações no fluido; muito favorável<sup>(4)</sup>, se adapta a isoterma de Freundlich, apresenta resultados ainda melhores que as isotermas favoráveis; irreversível<sup>(5)</sup> é o caso limite da isoterma muito favorável, onde a quantidade de adsorbato adsorvido é independente da concentração, e mesmo nesses casos o adsorbato pode ser removido pelo aumento na temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).



**Figura 01: Classificação das isotermas de adsorção. Fonte: McCabe et. Al. 1993.**

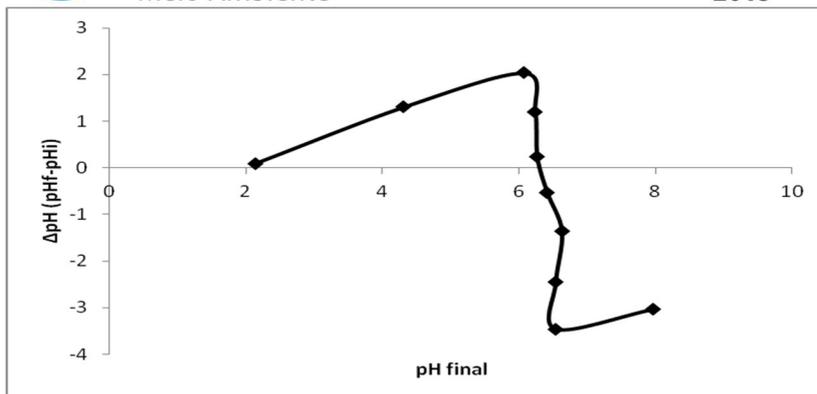
Para classificar a isoterma de adsorção foi realizado ensaio em duplicata admitindo-se concentrações variadas entre 25 e  $300\text{mg.L}^{-1}$ , pH ótimo de 6 definido preliminarmente e massa de adsorvente  $0,1 \pm 0,001$ g. A quantidade de nitrato adsorvido por massa de carvão ativado no equilíbrio foi determinada a partir da equação 01:

$$qe = \frac{(Co - Ce).V}{m} \quad \text{equação (1)}$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de nitrato adsorvido por massa de carvão ativado no equilíbrio,  $C_o$  e  $C_e$  correspondem a concentração inicial e a concentração no equilíbrio respectivamente ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente (g) (ZHANG et al., 2014).

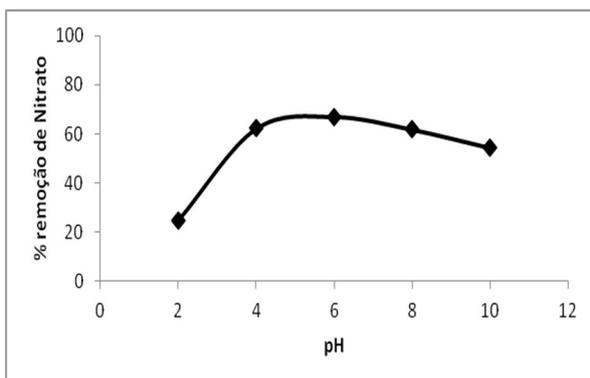
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 02 apresenta o gráfico do  $\text{pH}_{zc}$  do carvão ativado produzido a partir do sabugo de milho. A influência do carregamento da superfície do adsorvente afeta marcadamente o desempenho do processo de adsorção, sendo a medida do potencial de carga zero reveladora quanto à natureza da carga. A medida deste potencial é função do valor do pH, permitindo assim estimar se a adsorção de cátions ou ânions é favorecida. A partir deste ensaio realizado, determinou-se que o  $\text{pH}_{zc}$  é 6, sendo que para valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{zc}$  a superfície se apresenta carregada positivamente e, nesse caso, a adsorção de ânions é favorecida (AL-DEGS et al., 2008).

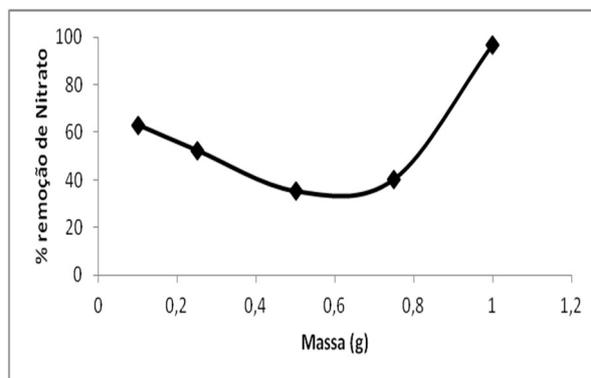


**Figura 02: Potencial de carga zero do carvão ativado.**

Os gráficos apresentados nas Figuras 03 e 04 apontam os resultados obtidos para otimização dos ensaios de adsorção realizados para as variações de pH e massa de carvão ativado, respectivamente. O ensaio de otimização de pH corrobora com o resultado obtido para o pH<sub>Zc</sub>, uma vez que o pH de 6 é o que oferece máxima remoção, de aproximadamente 70%. Já relacionado a massa ótima de adsorção, nota-se que pequenas quantidades são capazes de remover em torno de 60%. Contudo, a maior remoção (aproximadamente 92%) ocorre com a massa de 1g de carvão.

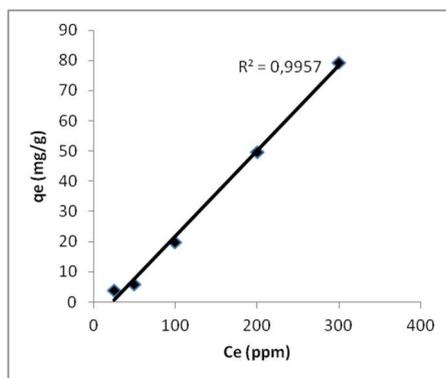


**Figura 03: Otimização de pH. (Condições de ensaio: 0,5g e 20mg N-NO<sub>3</sub>/L).**



**Figura 04: Otimização de massa de adsorvente. (Condições de ensaio: pH 6 e 20mg N-NO<sub>3</sub>/L).**

A isoterma de adsorção apresentou-se na forma linear com valor de R<sup>2</sup> próximo a 1, sendo classificada como linear uma vez que a quantidade de contaminante adsorvido é proporcional à concentração dele na solução. Esses resultados mostram o quão complexo é a estrutura porosa do carvão obtido a partir do sabugo de milho.



**Figura 05: Classificação da isoterma do carvão ativado.**



## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Como conclusão deste estudo preliminar, pode-se dizer que a utilização de sabugo de milho como material precursor para produção de carvão ativado é viável devido a fatores econômicos, por exemplo, uma vez que trata-se de matéria prima de baixo custo, já que os resíduos que em sua maioria são descartados e destinados aos aterros sanitários sem valorização. Ainda, apresentou capacidade de adsorção elevada após tratamento químico com HCl em temperaturas de 350° em curto prazo de ativação, fator que reduz os custos de produção. A variação de pH e de massa de biossorbente demonstraram influenciar na remoção do poluente, e o uso de maior quantidade de massa de carvão ativado, aliada ao pH 6 em solução seria justificável para se obter uma máxima remoção de nitrato, além de poder viabilizar a aplicabilidade do processo em larga escala.

Recomenda-se fazer ensaios complementares para avaliação das características morfológicas do carvão, como tamanho de poros e área superficial. Ensaios para determinação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão que podem influenciar no processo. Além dos ensaios de cinética e adaptação para as várias isotermas de adsorção.

## AGRADECIMENTOS

A FAPEG pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-DEGS, Y. S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.
2. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods for the examination of water and wastewaters, 18th edition, American Public Health Association, Washington**, v. 552, p. 487–488, 1992.
3. DEMIRAL, H.; GUNDUZOGLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1675–1680, 2010.
4. GEORGE, M. et al. Incidence and geographical distribution of sudden infant death syndrome in relation to content of nitrate in drinking water and groundwater levels. **European Journal of Clinical Investigation**, v. 31, n. 12, p. 1083–1094, 2001.
5. LUIZ DOTTO, G. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011.
6. MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations Of Chemical Engineering**. 5th. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
7. MIODRAG BELOSEVIC, M. G. E. D. Z. S. J. R. B. Production of activated carbon by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation treatment of corncob and its performance in removing nitrobenzene from water. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 2, p. 482–489, 2014.
8. NUNELL, G. V. et al. Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 440, p. 102–108, 2015.
9. SINGH, B. P. et al. Influence of Biochars on Nitrous Oxide Emission and Nitrogen Leaching from Two Contrasting Soils. **Journal of Environment Quality**, v. 39, n. 4, p. 1224, 2010.
10. TSENG, R. L.; TSENG, S. K.; WU, F. C. Preparation of high surface area carbons from Corn cob with KOH etching plus CO<sub>2</sub> gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1–3, p. 69–78, 2006.
11. USDA. World Agricultural Supply and Demand Estimates. **United States Department of Agriculture**, p. 1–40, 2018.
12. ZHANG, Y. et al. Adsorption of nitrate ions onto activated carbon prepared from rice husk by NaOH activation. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 25–27, p. 4935–4941, 2014.