



ADSORÇÃO DE NITRATOS EM ÁGUAS EMPREGANDO ALUMINAS MODIFICADAS

V. A. Costa*¹; S.B.C. Pergher¹; D. M. A. Melo¹ M. T. Rodriguez²

¹Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) - Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal - Brasil.

Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – CEP.: 59078-970 – Natal-RN.

Telefone: (84) 3215-3828 – CEP: 59078-970 – Email: vilmacostabio@gmail.com

²Laboratório de Química Aplicada – UAM – Universidade Autônoma Metropolitana.

Avenida San Pablo, 180. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, DF-México.

RESUMO: Neste trabalho se avaliou o uso de aluminas modificadas para a remoção de nitratos em água. Foi realizado um estudo da adsorção de nitratos em diferentes tempos para avaliar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio empregando três aluminas comerciais (ácida, básica e neutra) e também uma reação de hidrogenação promovendo uma redução catalítica utilizando um reator do tipo “batch”. Os adsorventes foram previamente caracterizados pelas técnicas de DRX, MEV e ABET. Os testes de adsorção mostraram que a simples adsorção de nitratos em alumina (pó), foi considerável mostrando uma capacidade adsorviva de nitrato, nos primeiros trinta minutos, equivalente a 50% de remoção, (aproximadamente uns 350ppm) e que, tempos posteriores não incrementariam esta capacidade de adsorção, uma vez que, já fora alcançado o equilíbrio nesse tempo. A reação de hidrogenação ocorreu em fluxo contínuo com significativa redução nas concentrações de nitrato de 64 % no período de três horas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; alumina; nitrato.

ABSTRACT: The use of modified alumina to remove nitrates from water was studied in this project. It was performed a study of adsorption of nitrates varying the timing to evaluate when equilibrium is reached employing three different commercial alumina (acid, basic and neutral), and also was studied a hydrogenation reaction promoting a catalytic reduction inside a batch reactor. Adsorbents were characterized previously with XRD, SEM and BET. Adsorption tests showed that a simple adsorption of nitrate in alumina (powder) was considerable, resulting in a nitrate adsorption capacity, in the first thirty minutes, equivalent to 50% uptake (approximately 350 ppm), and that increasing timing didn't change this adsorption capacity, once the equilibrium point is reached. The hydrogenation reaction took place in continuous flux with a significant reduction in a nitrate concentration of 64% in a period of three hours.

KEYWORD: adsorption, nitrate, alumina.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a contaminação de águas subterrâneas por nitrato ocupa a atenção de muitas investigações. Este tipo de contaminação deve-se, fundamentalmente, à utilização de fertilizantes e biocidas em excesso e outros resíduos orgânicos. Segundo Kappor e Viraraghavan (1997), os

fertilizantes são ricos em compostos nitrogenados sendo lixiviados alcançando os reservatórios de água. Visando minimizar essas concentrações, têm-se buscado alternativas para remoção desse composto em águas. (Xu et al 2014; Guan et al 2010; Zhan et al 2011; Matos et al 2009). A aplicação de aluminas nas indústrias tem sido uma rota alternativa e promissora para a remoção de



compostos poluentes devido às suas propriedades de adsorção (Smith, *et al*).

Por estas razões, o objetivo deste trabalho é estudar a adsorção de nitrato em meio aquoso utilizando três tipos de alumina (ácida-ALOA, neutra-ALON e básica-ALOB) como adsorvente em pó através de ensaios cinéticos e também alumina impregnada com Pd-Cu promovendo a reação de hidrogenação em um reator do tipo “batch”.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização dos adsorventes

As aluminas foram caracterizadas por DRX-difratometria de raios X (equipamento Simens. Modelo D5000 utilizando filtro de Ni e radiação $\text{Cu-}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), por MEV-microscopia eletrônica de varredura (Jeol-JSM 5900, Scanning Electron Microscope) e ABET, área específica realizada utilizando em porosímetro da marca NOVA 2200- Quantchrome.

2.2. Estudo do tempo de adsorção e da obtenção das isotermas de adsorção das aluminas

Os ensaios de adsorção e o estudo do tempo foram realizados em batelada utilizando mesa agitadora rotativa, com massa de alumina de 100 mg, nas condições de 200 rpm à 25°C e volume de 50 mL da solução de nitrato se empregou uma solução de 700 ppm de nitrato de sódio por diferentes tempos, de 30 minutos a 48 hs. Depois de transcorrido o tempo, as suspensões foram filtradas e o líquido reservado para análise. Para obtenção das isotermas outros experimentos foram realizados fixando o tempo de 30 minutos, variando a concentração inicial de nitrato (de 0,2 a 1000 ppm). Para tais procedimentos, as análises de teor de nitratos foram realizadas em um espectrofotômetro UV – VIS-SHIMADZU - modelo 36000, no comprimento de onda de 220 nm.

2.3. Estudo da reação de hidrogenação em reator do tipo “batch”

O catalisador foi preparado pelo método de impregnação por umidade insipiente, como mostra

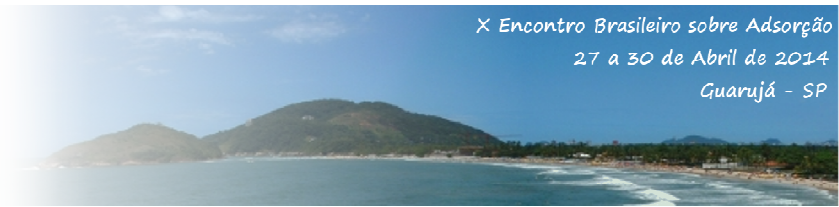
a Figura 1, nas concentrações para paládio 0,07% e para o cobre 0,03% para 1,0g de alumina, com ajuste do pH 5.0. Em seguida, calcinada a 400°C (fluxo 50ml/min de N_2 e H_2) durante três horas. Para a reação foram utilizados 100 mL da solução em concentrações de nitrato de potássio de 50ppm com pH 5.0 em 0,1g de catalisador ($\text{Pd-Cu/Al}_2\text{O}_3$) a 100°C com rotação 300rpm, pressão 40psi e em fluxo contínuo como mostra a Figura 2. As amostras foram tomadas a cada trinta minutos durante três horas e em seguida feitas as leituras em UV-vis.



Figura 1. Impregnação por Umidade incipiente.



Figura 2. Reator do tipo “batch”



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difratometria de Raios X

Através da análise de difração de raios - X (Figura 3) observou-se que todas as amostras mostraram as reflexões características da fase γ em $2\theta = 36,35^\circ$, $45,5^\circ$ e $60,55^\circ$ na escala do ângulo de

Bragg e da fase de transição η revelando pouca cristalinidade e modulações de intensidades fracas e difusas. Já na Figura 4 pode-se observar a alumina impregnada com os metais, ou seja, o catalisador pronto.

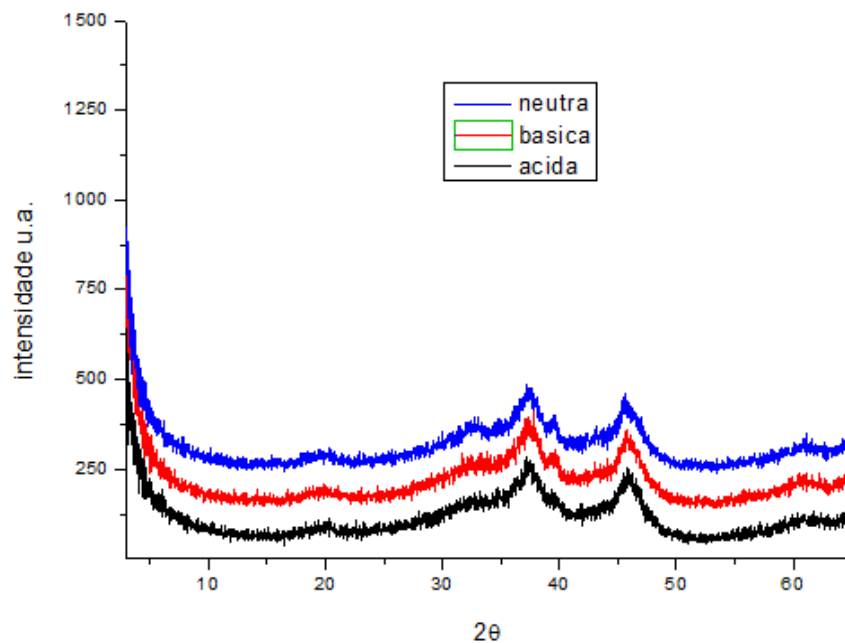


Figura 3. Difratograma das aluminas

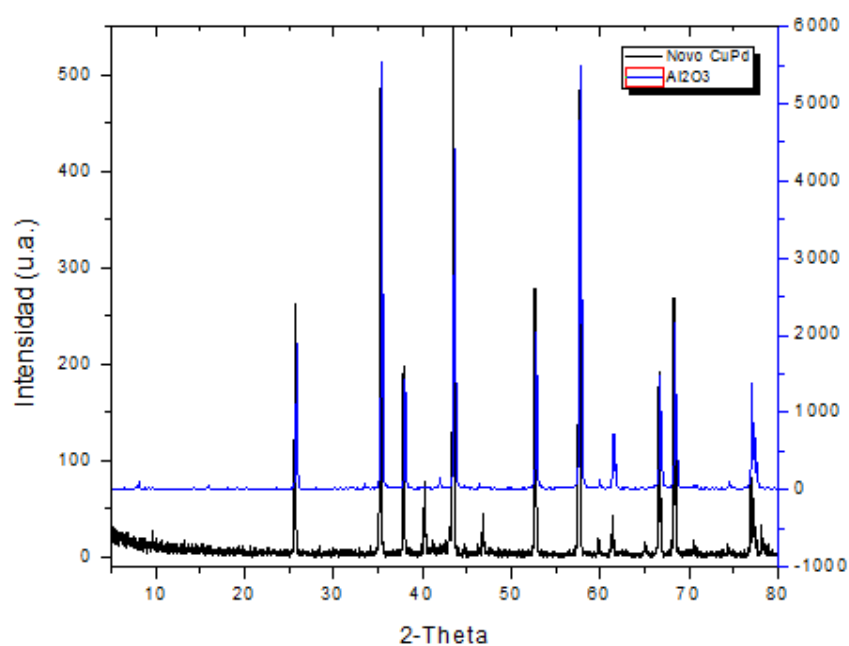
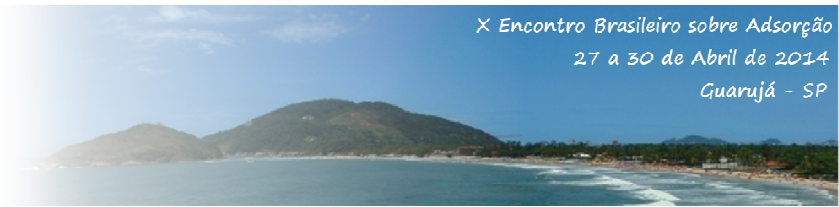


Figura 4. Difratograma do catalisador Pd-Cu/Al₂O₃



3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figuras 5 abaixo identificada como a,b,c, apresenta as micrografias obtidas por

microscopia eletrônica de varredura para as amostras das aluminas ácida(a), básica(b) e neutra(c) identificadas na sua morfologia e na diferença nos tamanhos dos aglomerados. A alumina comercial suportada com os metais Pd-Cu está representada na Figura 6.

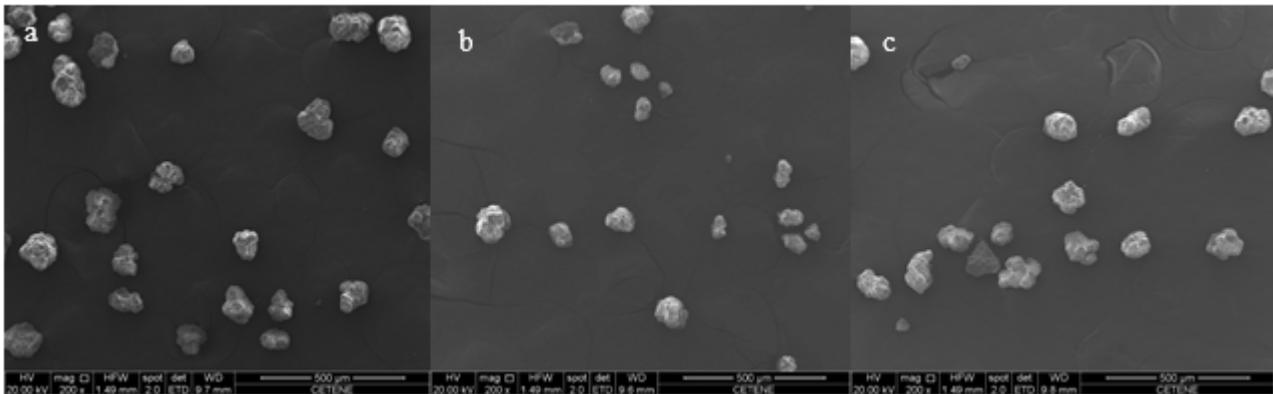


Figura 5. Aluminas ácida (a), básica(b) e neutra(c).

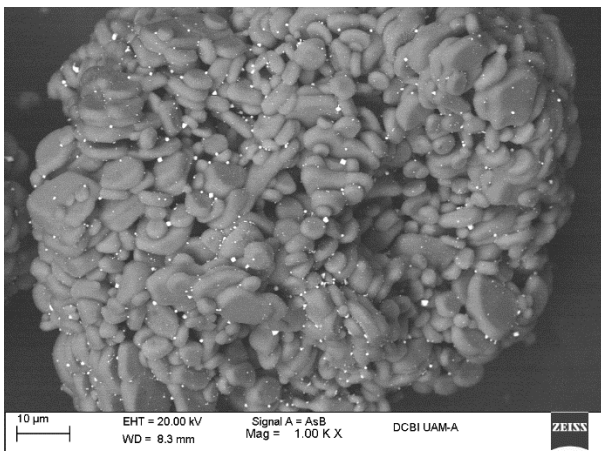


Figura 6. Alumina suportada com metais Pd-Cu/ Al_2O_3

3.3. Análise Textural por Adsorção - ABET

As áreas apresentadas nas aluminas estão expressas na Tabela 1. Segundo Pergher, (2005), essas área são relativamente baixas comparadas as áreas de argilominerais também utilizados em processos adsortivos. Contudo, mostraram uma capacidade adsortiva considerável de nitrato com valores de áreas específicas e volume de poros próximos, mostrando uma similaridade para os diferentes tipos.

Observou-se também, uma isoterma Tipo IV, característica de material mesoporoso, (Figura 7).

Tabela 1. Área específica e volume de poros das aluminas calculados a partir dos dados de adsorção.

Material	A_{BET}	V_{Total}	V_{BJH}
Ácida	152	0,23	0,250
Básica	141	0,23	0,270
Neutra	127	1,24	0,250

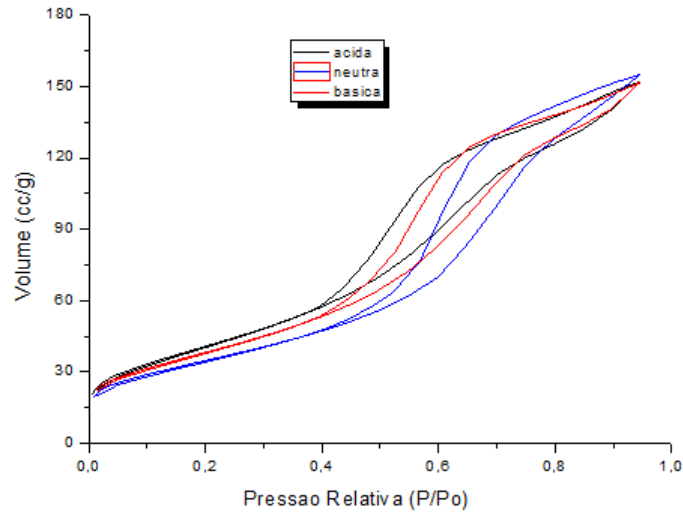


Figura 7. Isotermas de adsorção de N₂ das aluminas

3.4. Ensaios de adsorção

Através dos ensaios de adsorção de nitrato observou-se que as aluminas já em 30 minutos adsorvem uma quantidade considerável de nitratos (aproximadamente uns 350ppm, que correspondem

a uns 50% de remoção), e que tempos posteriores não incrementam esta capacidade de adsorção. Isso indica que tempos maiores que 30 minutos não são necessários, já que se alcançou o equilíbrio em 30 minutos, representado na Figura 8.

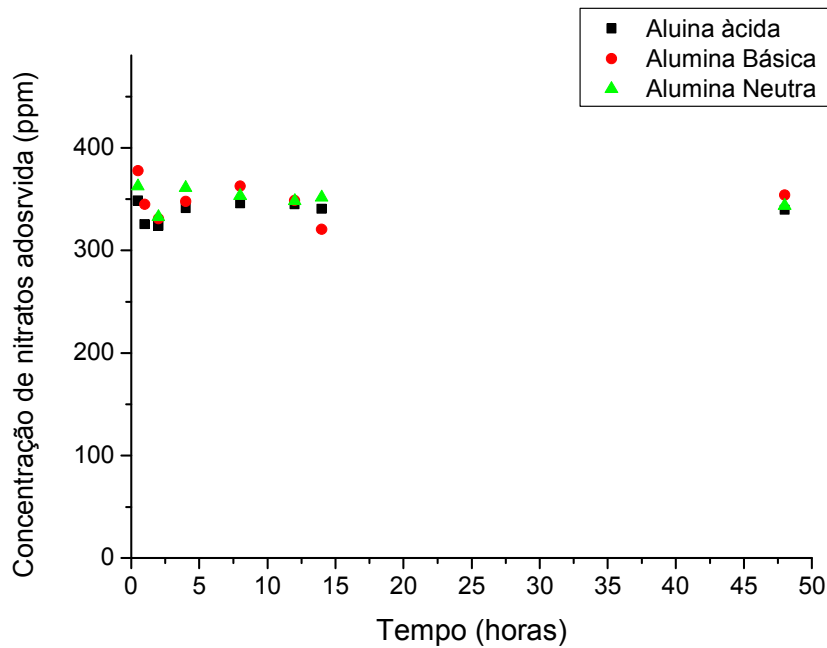


Figura 8. Quantidade de Nitratos adsorvida nas aluminas em diferentes tempos



Para a reação realizada em reator, os resultados também foram favoráveis totalizando uma diminuição nas concentrações de nitrato de 64% ao final de 3 horas.

4. CONCLUSÕES

Á partir dos resultados realizados, até o momento, observou-se através dos testes de adsorção que a simples adsorção de nitratos em alumina (pó) mostrou uma capacidade adsorptiva, nos primeiros trinta minutos, equivalente a 50% de remoção e que as aluminas adsorveram de forma similar, independentemente das suas características ácidas, básicas ou neutras. Já para a reação realizada em reator, os resultados foram mais favoráveis, adsorvendo, em três horas, 64% da concentração inicial de nitrato.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa concedida BEX 0367-13-3, aos laboratórios Labpemol (Natal-Br), e Laboratório de Química Aplicada (Cidade do México-Mx).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUAN, H.; Bestland, E.; Zhu, C.; Zhu, H.; Albertsdottir, D.; Hutson, J. Simmons, C. T.; Ginic-Markovic, M.; Tao, X.; Ellis, A. V.. **Journal of Hazardous Materials**, 2010, 183, 616-621

KAPPOR, A; Viraraghavan, T. **J. of Environm.Eng.** 1997,123, 371.

MATOS, C. Sequeira, A. M> Velizarov, S.; Crespo, J. G.; Reis, M. A. M. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, 166, 428-434.

PERGHER, S.B.C. ; Oliveira Luiz C. A. ; Smaniotto Alessandra ; Petkowicz Diego I. **Quím. Nova.** 2005.

SMITH, R. L.; Buckwalter, S. P.; Repert, D. A.; Daniel Miller, D. N. **Water Research.** 2005, 39.

Xu, X.; Chen, C.; Wang, A.; Gou, W.; Zhou, X.; Lee, D.J.; Ren, N.; Chang, J.S. **Journal of Hazardous Materials.** 2014, 264, 16-24.

ZHAN, Y.; Lin, J.; Zhu, Z. **Journal of Hazardous Materials**, 2011, 186, 1972-1978.