



## I-178 - AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE UM CARVÃO ATIVADO UTILIZADO PARA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E SINTÉTICA DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

**Heverton Vazzoler**

Químico, Mestre em Ciências em Engenharia Ambiental no Centro Tecnológico – UFES e Professor permanente do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo<sup>(1)</sup>.

**Edumar Ramos Cabral Coelho**

Engenheira Civil, Doutora em Hidráulica e Saneamento na EESC – USP. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo<sup>(2)</sup>.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Desembargador Augusto Botelho, 193 – Praia da Costa – Vila Velha – ES – Brasil – CEP: 29101-110. E-mail: [heverton@ifes.edu.br](mailto:heverton@ifes.edu.br)

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Rua Marques de Montalvão, Quadra D, casa 7, Jardim da Penha, Vitória ES. – CEP: 29060-460. E-mail: [edumar@ct.ufes.br](mailto:edumar@ct.ufes.br)

### RESUMO

O adsorvente utilizado foi o carvão ativado fabricado a partir do endocarpo da casca do coco. O estudo experimental consistiu na caracterização física e química do carvão ativado. As análises de caracterização consistiram em determinar a área superficial específica, a distribuição de poros, a densidade real e aparente, o índice de iodo e o pH em solução filtrada de carvão ativado. A caracterização física do adsorvente mostrou uma baixa área superficial específica e uma distribuição de porosidade que permite a adsorção de moléculas com dimensão da ordem de 17,8 Å. O índice de iodo mostrou-se fora das especificações da “Associação Brasileira de Normas Técnicas”, entretanto dentro do limite da “American Water Works Association”. A caracterização química imediata mostrou um considerável teor de cinzas e de material volátil, porém um baixo teor de umidade. O pH da solução filtrada propôs uma superfície química não oxidada com predominância de grupamentos químicos neutros e apolares.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, análise imediata, carvão ativado, índice de iodo e área superficial.

### INTRODUÇÃO

Segundo Najm et al. (1991), a aplicação de carvão em pó pode ser empregada em tratamento de água em suas diferentes etapas. Por outro lado, Kouras et al. (1998) descreve o carvão granulado (GAC) como um adsorvente que deve ser aplicado em colunas de leito fixo, apresentando algumas vantagens em relação à utilização de carvões em pó (PAC), como a possibilidade de regeneração.

De acordo com Além Sobrinho e Ferreira Filho (2000), a partir da década de 70, a utilização do carvão ativado na forma de CAG tomou um grande impulso devido à forte pressão das autoridades sanitárias, principalmente nos Estados Unidos da América e Europa, com a qualidade final da água distribuída a população, aliado à fixação de padrões de potabilidade cada vez mais restritivos, uma vez que, para algumas classes de compostos regulados por lei, a simples adoção do tratamento do tipo ciclo completo demonstrou muitas vezes, não ser capaz de removê-los a níveis aceitáveis, como estabelecidos nas legislações.

Segundo Além Sobrinho e Ferreira Filho (2000, p.1170), “a utilização do carvão ativado no processo de tratamento de água vem crescendo em importância nos últimos tempos, muito embora a sua aplicação ainda seja muito mais uma arte do que ciência”.

Já Di Bernardo (1993) afirma que o carvão ativado é utilizado como agente adsorvedor em estações de tratamento de água, para remoção de pesticidas, sabor e compostos orgânicos em geral.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar algumas propriedades fundamentais de adsorção de um carvão ativado utilizado em tratamento de água de abastecimento e, ao final, correlacionar as características do carvão ativado estudado ao processo de adsorção de micropoluentes em águas.



## MATERIAIS E MÉTODOS

### Características do carvão ativado avaliado

O carvão ativado empregado foi fabricado por um processo de ativação física e utilizou a casca de coco como precursor. As características comerciais do carvão ativado estudado fornecidas pelo fabricante, tradicionalmente utilizado em tratamento de água, foram:

Densidade aparente 0,45 a 0,55 g/cm<sup>3</sup> para granulometria de 325 mesh ou menor.

Índice de iodo com valor numérico próximo ao da área superficial específica

Área superficial específica 800 a 1000 m<sup>2</sup>/g

### Determinação da área superficial específica

A Área Superficial Específica (ASE) é definida como a razão entre a área da superficial da partícula e a sua massa. A cinética de todos os processos de interação, entre o adsorvente e o adsorvato, depende diretamente da ASE do adsorvente. O modelo BET, desenvolvido para multicamadas, é o mais utilizado no cálculo da área superficial específica. Através do equipamento Autosorb-1 da Quantachrome e com nitrogênio como adsorvato a 77 K, determinou-se a área superficial BET do carvão ativado.

### Determinação da distribuição de porosidade

A distribuição de poros teve por objetivo verificar a dimensão dos poros do carvão ativado. Foi determinada, por um dos métodos mais empregados para a caracterização de adsorventes porosos, que é conhecido pelas iniciais dos nomes dos seus respectivos autores, método BJH de Barrett, Joyner e Halenda (MARTINEZ, 1988). Este método fundamenta-se na analogia de Kelvin e na isoterma de adsorção, com os quais, possibilitam o cálculo do diâmetro e do volume adsorvido por cada tipo de poro pertencente à estrutura do carvão ativado.

### Determinação da densidade real e densidade aparente

A densidade real foi determinada utilizando o método do picnômetro, com difusão de gás hélio para o carvão ativado na granulometria menor que 325 mesh (0,043 mm). As medidas foram realizadas através do aparelho multipicnômetro, o qual usa o gás hélio UP 99,9999% como fluido de deslocamento.

Na realização da análise da densidade aparente utilizou-se a norma MB 3413 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Secou-se inicialmente uma massa de carvão ativado com granulometria menor que 325 mesh (0,043 mm) numa estufa com temperatura regulada a  $130 \pm 5$  °C, durante um período de 3 horas ininterruptas para posterior ensaio.

### Determinação do Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado pelo método baseado na American Water Works Association (AWWA), citado pela norma MB 3410 da ABNT. A determinação do índice de iodo foi realizada em triplicata e seu resultado foi expresso pela média aritmética dos valores encontrados.

### Realização da análise imediata

A análise imediata visa à verificação dos teores de cinzas, de umidade, de materiais voláteis e de carbono fixo do carvão ativado. Estas análises seguiram recomendações da norma MB-15 da ABNT. Todas as análises foram feitas em triplicata.

### Determinação do pH da solução

Inicialmente, coletou-se 100 mL de água destilada e deionizada em erlenmeyer de 250 mL e por meio de um peagâmetro determinou-se seu pH, que foi de 6,85 a 20 °C. Após este procedimento, uma amostra de 2 g de



carvão ativado de granulometria menor que 325 mesh (0,043 mm) foram adicionadas nesta água. Deixou-se a suspensão assim obtida em agitação mecânica com bastão magnético por 48 horas e, em seguida, o carvão ativado foi separado da suspensão por meio de filtração em papel de filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de poro. Finalmente, determinou-se o pH da solução filtrada de carvão ativado obtida. Este procedimento foi realizado em triplicata.

## RESULTADOS

### Área superficial específica e distribuição de porosidade

Foi possível encontrar alguns valores importantes para a sua caracterização, como os da área superficial específica, do volume de microporos e de mesoporos. Estes valores estão dispostos na Tabela 1, onde se estabeleceu uma comparação com outros carvões ativados utilizados em estudos de adsorção.

Fisicamente, a área superficial específica e a distribuição de porosidade parecem ser os melhores indicativos de avaliar se o carvão ativado possui boa capacidade de adsorção. Áreas superficiais específicas com valores altos refletem em uma grande distribuição de porosidade na faixa dos microporos, essencial para adsorção das moléculas pequenas, como as de um micropoluinte.

Conforme Martinez (1988), de acordo com o perfil encontrado, pode-se constatar que o carvão ativado desta pesquisa é predominante microporoso, apresentando isoterma BET (Gráfico 1) característica da presença dessa distribuição de porosidade associada a mesoporos. Verifica-se que o volume adsorvido acima da pressão relativa de 0,4 deixa de ser constante, indicando a presença de mesoporos e justificando assim, a histerese encontrada. Tal fato ocorre, porque o mecanismo de dessorção em mesoporos é diferente do mecanismo da adsorção.

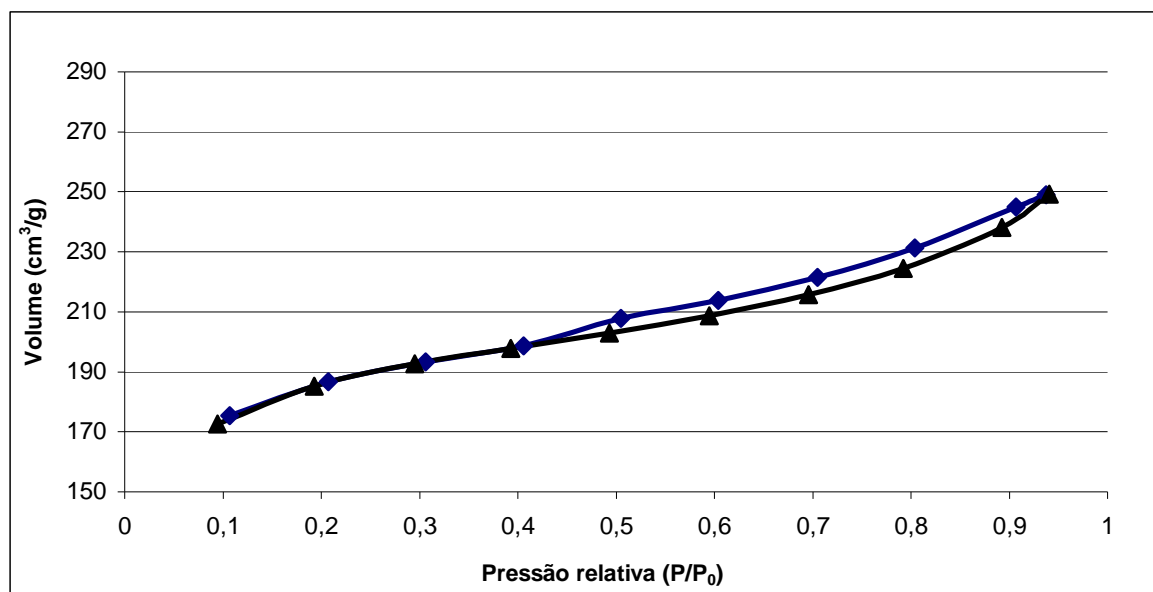


Gráfico 1: Isoterma de adsorção obtida a partir do método BET

Tabela 1 – Comparação da ASE e volume de poros do carvão ativado

Análises	Este trabalho	Li et al. (2003)	Li et al.(2003)
Área superficial específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	567	903	1112
Volume dos microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,315	0,420	0,537
Volume dos mesoporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,072 <sup>#</sup>	0,072	0,357

Analisando-se apenas de modo físico, os carvões ativados que possuem grande capacidade de adsorção de moléculas pequenas deveriam ter elevada área superficial específica e grande distribuição de microporos.



### Índice de iodo

O índice de iodo representa a quantidade de moléculas de iodo que é adsorvida pelo carvão, em miligramas de Iodo por grama de carvão ativado. Esta medida está diretamente relacionada com a capacidade adsorviva do carvão ativado, com o tamanho da molécula de iodo e com a distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado, em especial os microporos, pois a molécula de iodo tem um tamanho molecular próximo a 10 Å. Portanto, nota-se que moléculas de vários micropoluentes preenchem esta possibilidade, pois possuem tamanho próximo deste valor. Na análise deste índice, obteve-se um resultado de 530 mg/g, que pode ser comparado com outros pesquisadores, conforme se verifica na Tabela 2.

**Tabela 2 – Resultados do índice de iodo e área superficial do carvão ativado**

Análises	Este trabalho	Najm et al. (1991)	Gullon e Font (2000)
Índice de iodo (mg/g)	530	550	1028
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	567	650	1062

Relacionando apenas os tamanhos da molécula de iodo, quanto mais altos forem os valores do índice de iodo, maior deveria ser a habilidade do carvão ativado em adsorver as moléculas com tamanhos bastantes próximos a ele.

### Determinação da densidade real e aparente

Os valores de densidade são ótimos indicadores dos valores da porosidade e da massa carbonosa do carvão ativado. Segundo o laboratório de física de materiais carbonosos da Universidade Federal do Espírito Santo, onde foi realizado o ensaio, o resultado encontrado para o valor da densidade real do carvão ativado foi de 1,25 g/cm<sup>3</sup>. Como complementação, também se mediu o valor da densidade aparente ( $\rho_a$ ), que foi de 0,65 g/cm<sup>3</sup>, sendo este valor contundente com os valores citados por Najm et al. (1991).

### Análise imediata

Denomina-se análise imediata, os teores de umidade, de carbono fixo, de materiais voláteis e de cinzas no carvão ativado. As demais análises correspondem à composição química atribuída e incorporada na estrutura carbonosa. Essa composição não está associada somente à formulação natural do material precursor do carvão ativado, mas também a grupos químicos incorporados a sua estrutura no ato da sua etapa de fabricação. Os resultados dessas análises estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3 – Resultados encontrados para análise imediata do carvão ativado**

Análises	Este trabalho
Carbono fixo (%)	71,76
Cinzas (%)	14,40
Umidade (%)	2,42
Materiais voláteis (%)	11,42

As características dos carvões ativados, descritas na Tabela 3, são importantes na medida em que proporcionam um melhor entendimento de como o processo de fabricação do carvão ativado alterou o adsorvente. Esta análise revelou um considerável conteúdo de cinzas, uma vez que este teor, representou cerca de 14 % da composição total da massa amostral do carvão ativado. O índice de cinzas é um indicador da qualidade de um carvão ativado e, no geral, sua porcentagem em um carvão ativado comercial pode estar acima de 10%, como afirma Bernardo apud Jaguaribe et al. (2005).

De acordo com o Gontijo (1996), um alto teor de cinzas pode causar um decréscimo na área superficial específica e, conseqüentemente, na capacidade de adsorção da atrazina, pois geram carvões com baixa distribuição de microporos. Percebe-se que o carvão ativado estudado não teve considerável remoção das substâncias inorgânicas formadoras das cinzas em seu processo de fabricação.



Segundo Gontijo (1996) apesar do teor de material volátil mostrar-se inferior aos resultados encontrados por outros pesquisadores, pode-se dizer que um decréscimo ainda maior deste teor proporcionaria uma maior formação de poros na estrutura do carvão ativado, que poderia ser essencial para o processo de adsorção.

O valor do teor de umidade mostrou um carvão ativado com baixa hidrofilia, ou seja, baixa afinidade por moléculas de água que segundo Largosse et al. (2003), significa a existência de poucos grupos oxigenados na superfície química do carvão ativado.

#### pH da solução

Ressalta-se que a natureza ácida ou básica de um carvão ativado depende de sua etapa de fabricação, da matéria inorgânica contida no mesmo e dos grupos quimicamente ativos ligados em sua superfície. A acidez e a basicidade causada por estes grupos é explicada pela ionização associada a eles. Por meio do ensaio de pH, determinou-se que o carvão ativado possui um valor de 7,45.

Segundo Bansal, Donnet e Stoeckli (1988), carvões ativados com superfície química oxidada apresentam grupos oxigenados na superfície do carvão ativado. Contudo, a análise do infravermelho mostrou que maior parte dos grupamentos encontrados na superfície deste carvão ativado não são oxigenados, ou seja, são neutros e apolares em sua maior parte. Carvões ativados com superfície pouco oxidada são mais hidrofóbicos e por este motivo teriam maior eficiência na adsorção de substâncias também hidrofóbicas.

#### CONCLUSÕES

A caracterização da área superficial específica mostrou que o carvão ativado estudado tem um valor que condiz com a maioria dos carvões ativados comerciais, assim como os valores citados por Droste (1998), que recomenda um limite mínimo de 500 m<sup>2</sup>/g. Porém, quando comparada a outros tipos de carvão ativado considerou-se o seu valor numa faixa intermediária e até mesmo baixa, pois existem carvões ativados com áreas superficiais específicas maiores que 2000 m<sup>2</sup>/g. Com base no resultado encontrado, observou-se que o valor de área superficial específica e o valor encontrado para o índice de iodo estão bastante próximos. Os valores de índice de iodo comumente se relacionam com os valores da área superficial específica, ou seja, quanto maior o valor da área superficial específica, maior o valor do índice de iodo. O carvão ativado estudado apresentou especificações condizentes com as da American Water Works Association (AWWA). Entretanto, seu valor está fora das especificações da MB 4310 da ABNT, que recomenda um índice de iodo mínimo de 600 mg/g.

A caracterização física do adsorvente mostrou uma distribuição de porosidade que permite a adsorção competitiva entre micropoluentes e moléculas com dimensão da ordem de 17,8 Å. A caracterização química imediata mostrou um considerável teor de cinzas e de material volátil, porém um baixo teor de umidade. Um alto teor de cinzas pode causar um decréscimo na área superficial específica e, conseqüentemente, na capacidade de adsorção de micropoluentes, pois geram carvões com baixa distribuição de microporos. Percebeu-se que o carvão ativado estudado não teve considerável remoção das substâncias inorgânicas formadoras das cinzas em seu processo de fabricação.

O valor do teor de umidade mostrou um carvão ativado com baixa hidrofilia, ou seja, baixa afinidade por moléculas de água que pode significar a existência de poucos grupos oxigenados na superfície química do carvão ativado.

A densidade real ( $\rho_r$ ) é um bom indicativo da massa carbonosa porosa do carvão ativado. Quanto maior for a densidade real, menores serão os teores de material volátil e cinzas, o que parece estar de acordo com análise imediata realizada.

Fisicamente, a área superficial específica e a distribuição de porosidade parecem ser os melhores indicativos de avaliar se o carvão ativado possui boa capacidade de adsorção. Áreas superficiais específicas com valores altos refletem em uma grande distribuição de porosidade na faixa dos microporos, essencial para adsorção das moléculas pequenas, como micropoluentes de alta toxicidade.



O valor encontrado para o pH indicou que o mesmo, pode não apresentar grupamentos químicos ácidos em sua superfície, como os grupamentos de ácidos carboxílicos que poderiam explicar uma melhor ou pior remoção de micropoluentes específicos em águas. No entanto, uma análise mais detalhada da superfície química do carvão ativado, poderia elucidar a existência de grupamentos químicos com características químicas específicas de adsorção para certos micropoluentes. Para esta averiguação poder-se-ia aplicar uma análise via espectroscopia de infravermelho.

Como sugestão, deve ser realizado estudos de cinética e equilíbrio de adsorção com o carvão ativado estudado em águas contendo diferentes tipos de micropoluentes e diferentes teores de matéria orgânica natural. Deste modo, será possível observar o comportamento adsorptivo deste carvão ativado em situações adversas que contemplem a adsorção competitiva com outros adsorvatos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DROSTE, R.L. Theory and practice of water and wastewater. John Wiley e Sons, New York, 1997.
2. NAJM, I. N. et al. Using powdered activated carbon: a critical review. **Jornal American Water Works Association**. v. 83, p. 65-76, 1991.
3. MARTINEZ, J.M.M. Adsorption física de gases y vapors por carbones. Universidade de Alicante, 1988.
4. ALÉM SOBRINHO, P; FILHO, S.S.F. Aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água. **ABES**. p. 1170-1180, 2000.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 15. Análise imediata em carvões, 1940.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 3410. Determinação do índice de iodo no carvão ativado pulverizado, 1991.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 3413. Determinação da densidade aparente em carvões ativados pulverizados, 1991.
8. DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de abastecimento de água. ABES, Rio de Janeiro, v. 1, 1993.
9. GONTIJO, L.C. **Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Baía**. Dissertação de mestrado. 1996 - Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, Vitória, 1998.
10. JAGUARIBE E.F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 22, n. 1, p.41-47, 2005.
11. GULLÓN, M.; FONT, R. Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers. **Water Research**. v. 35, n. 2, p. 516-520, 2000.
12. LAGORSSE, S. et al. Water adsorption on carbon molecular sieve membranes: Experimental data and isotherm model. **Carbon**. v.43, p.2769-2779, 2005.
13. KOURAS A. et al. Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes-the behaviour of lindane. **Environmental Pollution**. v. 103, p. 193-202, 1998.
14. BANSAL, R.C; DONNET, J.B; STOECKLI, F. Activated Carbons. Marcel Dekker. New York ,1988.