



# ESTUDO DA REATIVAÇÃO QUÍMICA DE CARVÕES ATIVADOS DESCARTADOS DE PURIFICADORES DOMÉSTICOS DE ÁGUA POTÁVEL

G. C. Gonçalves<sup>1</sup>; L. Amaral<sup>1</sup>; P. K. Nakamura<sup>1</sup>; M. T. Veit<sup>2</sup>

1-UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Campus Toledo - CEP:85902-490 -Toledo –PR - Brasil

Telefone: (55-45) 3379-6800 -E-mail: [cunha@utfpr.edu.br](mailto:cunha@utfpr.edu.br)

2-UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Engenharia Química – Campus Toledo - CEP: 85903-000 – Toledo –PR - Brasil

Telefone: (55-45) 3379-7000 - E-mail: [marcia\\_veit@yahoo.com.br](mailto:marcia_veit@yahoo.com.br)

**RESUMO:** O carvão ativado (CA) possui enorme aplicabilidade nos processos de adsorção, sendo uma alternativa eficaz e econômica no tratamento de poluentes. O presente trabalho avaliou a reativação química de carvões ativados descartados de purificadores domésticos de água potável (CADPD). A reativação dos CAs foi realizada utilizando os agentes químicos NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; tratamento térmico nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C e tempo de ativação de 1 e 2 horas. As propriedades adsorptivas dos carvões reativados foram avaliadas por meio da adsorção de iodo, azul de metileno e um corante têxtil reativo (Azul Marinho Biomax BL 111). Observou-se que as amostras reativadas com NaOH demonstraram melhores capacidades de adsorção, principalmente do corante têxtil, na qual obteve-se um aumento da capacidade adsorptiva de 77,65%. Neste sentido, a reativação química com NaOH possibilitaria a reutilização dos CADPD para a remoção de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis.

**PALAVRAS-CHAVE:** carvão ativado; adsorção; reativação química, corante têxtil.

**ABSTRACT:** The activated carbon (CA) has enormous applicability in adsorption processes, being an effective and economical alternative in the treatment of pollutants. This study evaluated the chemical reactivation of discarded activated carbon from domestic drinking water purifier (CADPD). The reactivation of CAs was realized using NaOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; thermal treatment at 400, 500 and 600 °C, and activation time of 1 and 2 hours. The adsorption properties of carbons reactivated were evaluated by adsorption of iodine, methylene blue and a textile dye (Navy Blue Biomax BL 111). It was observed that samples reactivated with NaOH showed better capacity of adsorption, especially the textile dye, which an increase of 77.65% in adsorption capacity. Therefore, the chemical reactivation with NaOH enables reuse of CADPD for the removal of dyes present in effluents from textile industries.

**KEYWORDS:** activated carbon; adsorption; chemical reactivation, textile dye.

## 1. INTRODUÇÃO.

Do ponto de vista ambiental, o setor têxtil apresenta grande potencial de poluição, devido à demanda de grandes quantidades de água durante o processo de produção. Este fato, associado ao

baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.) durante as etapas de tingimento, faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos (Scheidt; Gonçalves, 2010).



O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento desse tipo de poluente, sendo que os carvões ativados (CA) têm sido amplamente utilizados como adsorvente. No entanto, seu processo de tratamento é relativamente caro, sendo necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente (Scheidt; Gonçalves, 2010).

O Carvão Ativado é um material carbonáceo poroso que foi tratado para aumentar significativamente suas propriedades de adsorção. São os melhores e mais estáveis adsorvedores devido à sua extensa área superficial específica, estrutura microporosa, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade pela superfície. O CA pode ser preparado por meio da ativação física (pirólise e posterior ativação com  $\text{CO}_2$  ou vapor) ou da ativação química (impregnação com um agente ativador  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e tratamento térmico) (Zuim, 2010).

As mais importantes aplicações residem no uso para remover cores, odores, gosto, além de outras impurezas orgânicas da água potável, no tratamento doméstico e industrial do esgoto produzido, na purificação do ar, na indústria química e alimentícia para remover várias cores de vários tipos de xarope de açúcar, no controle de poluição do ar, além de outras aplicações (Zuim, 2010).

Com a finalidade de melhorar as suas propriedades texturais e de adsorção, os CA podem ser reativados por tratamento químico, na presença de um agente ativador. Os agentes químicos auxiliam no desenvolvimento de porosidade, promovendo a desidratação e a degradação do carvão ativado (Scheidt; Gonçalves, 2010).

O objetivo deste trabalho foi estudar a reativação química de carvão ativado descartados de purificadores domésticos de água potável para adsorção de corantes têxteis.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

O carvão ativado utilizado neste trabalho foi obtido a partir de filtros domésticos de purificação de água descartados, fornecidos por uma empresa revendedora de filtros da região de Toledo, PR. O

carvão ativado foi retirado dos filtros domésticos e secado em estufa de secagem e circulação de ar (SOLAB SL 102/125), a  $105^\circ\text{C}$  por 3 h. Em seguida, foi peneirado para obtenção de granulometria na faixa de 1,18 a 2,36 mm (Mattjie; Cupertino; Gonçalves, 2009). Os carvões ativados descartados de purificadores domésticos receberam a nomenclatura de CADPD.

Foram utilizados os reagentes  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , ambos de pureza analítica, como agentes da ativação química dos CADPD.

Utilizou-se gás  $\text{N}_2$  como gás de arraste para o tratamento térmico dos CADPD.

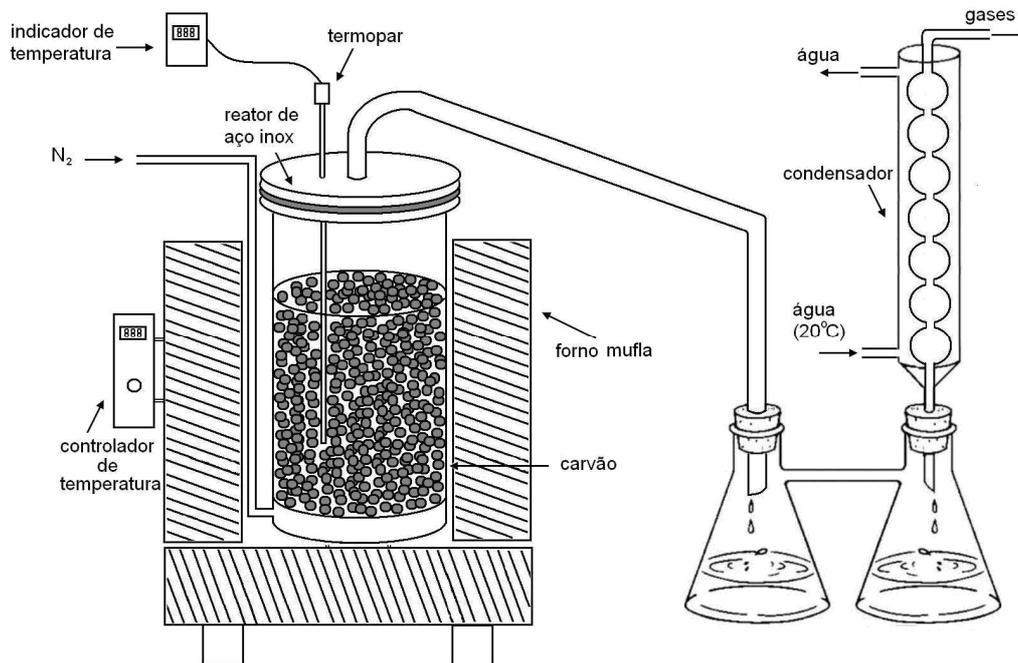
Para os ensaios de adsorção, foram utilizados os corantes azul de metileno e um corante têxtil (Azul Marinho Biomax BL 111).

### 2.2. Módulo experimental de reativação

Para a realização dos ensaios de reativação dos CADPDs, utilizou-se um módulo experimental constituído de um reator de aço inox 304 com entrada de gás na parte inferior e saída na parte superior. O reator foi inserido em um forno elétrico (tipo mufla) que apresenta controle de temperatura e rampa de aquecimento. O fluxo de gás  $\text{N}_2$  foi controlado através de um sistema de válvulas e rotâmetro. Os gases provenientes do reator foram resfriados utilizando um condensador, borbulhados em água e liberados na atmosfera.

### 2.3. Ensaios de reativação dos CADPD

Primeiramente, para fazer a impregnação, 200 g de CADPD (previamente seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 12 horas) foram misturados com 200 mL de solução  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  do agente de ativação ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e a mistura foi secada em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 12 horas. Em seguida, 30g de CADPDs impregnados foram transferidos para o reator, e este, para o forno sendo aquecidos a uma taxa de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ , sob fluxo de  $150 \text{ mL.min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ , até a temperatura de ativação (400, 500 e  $600^\circ\text{C}$ ), permanecendo por 1 hora. Realizou-se também a reativação na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , permanecendo por 2 horas.



**Figura 1.** Representação esquemática da unidade experimental para a reativação dos

Após o tempo de ativação, retirou-se o reator do forno e deixou-se esfriar, até atingir temperatura inferior a 100°C. O reator foi aberto, sendo determinada a massa restante de carvão ativado em balança semi-analítica (SHIMADZU AY220). A determinação da perda de massa, % *burn-off* (BO), durante o processo de reativação foi realizada conforme a Equação 1.

$$BO(\%) = (m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}) * 100 \quad (01)$$

Para a lavagem dos CADPD reativados, as amostras foram transferidas para frascos erlenmeyer e 200 mL de água destilada foram adicionados. Após uma breve agitação, deixou-se em repouso por aproximadamente 20 minutos. A água de lavagem foi retirada e medido o seu pH. Repetiu-se o processo de lavagem por 14 vezes para cada amostra de CA.

## 2.4. Ensaios de adsorção com o CADPD inicial e reativado

As amostras de CADPD inicial e reativado foram submetidas aos ensaios de adsorção usando iodo, azul de metileno e um corante têxtil.

Para a adsorção de iodo, foi utilizado o procedimento descrito na NBR 12073 referente a determinação do Índice de iodo em amostras de carvão ativado.

Para os testes de adsorção com o corante azul de metileno, 0,3 g das amostras de carvão reativado seco e 50 mL da solução de corante (450 mg.L<sup>-1</sup>) foram transferidos para frascos erlenmeyer de 125 mL e colocados em banho com agitação na temperatura de 30°C permanecendo por 48 horas. Após esse tempo, os frascos foram retirados do banho, separada a solução de corante do adsorvente e a concentração remanescente do corante foi determinada.

O mesmo procedimento foi realizado para os testes de adsorção com o corante têxtil, porém fez-se a substituição das massas das amostras de carvão por 0,5 g e das concentrações de corante por 200 mg.L<sup>-1</sup>.

A determinação da concentração dos corantes utilizados foi realizada por espectrofotometria, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 600Plus). A curva de calibração das soluções de corante foi obtida para os comprimentos de onda 665 e 590 nm para o azul de metileno e para o corante têxtil, respectivamente (Mattjie; Cupertino; Gonçalves, 2009).

A quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente foi determinada aplicando-se a Equação 2:

$$q = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (02)$$



Em que  $q$  é a quantidade adsorvida de corante ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_o$  é a concentração inicial de corante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_t$  é a concentração de corante no tempo de 48 horas ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução usada (L) e  $m$  corresponde à massa de adsorvente usada (g).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Percentual de perda de massa (% *burn-off*)

Os valores de *burn-off* obtidos para as amostras dos CA preparados com diferentes tempos de ativação e também com diferentes agentes ativantes são apresentados na Figura 1.

Verifica-se, de acordo com a Figura 1, que em relação aos agentes ativadores, as amostras impregnadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentaram uma perda de massa um pouco maior que as amostras impregnadas com NaOH. Essa perda de massa está associada, provavelmente, com o desenvolvimento da porosidade das amostras bem como da volatilização dos agentes químicos ativadores utilizados. Nota-se que o aumento da temperatura de ativação ocasionou um aumento progressivo na perda de massa, indicado pelo aumento no grau *burn-off*. Verifica-se que os maiores índices de grau *burn-off* foram obtidos na temperatura de  $600^\circ\text{C}$ .

Em estudos realizados por Silva *et al.* (2005) verifica-se que um aumento no tempo de ativação ocasiona uma maior perda de massa, indicado pelo grau de *burn-off*, e conseqüentemente, acarreta uma diminuição no rendimento de carvão ativado. A relação entre *burn-off* e o tempo de ativação foi linear.

Observa-se que estudos de Perrin *et al.* (2004) demonstram que na ativação de carvão antracito utilizando NaOH, o aumento da temperatura de ativação ocasionou um aumento da área superficial do carvão, além de provocar um aumento do número de microporos.

#### 3.2. Ensaios de adsorção com CADPD inicial e reativado

Os índices de adsorção de iodo nas amostras de CADPD estão apresentados na Figura 2.

Verifica-se que os melhores resultados de adsorção de iodo foram obtidos utilizando NaOH como agente ativante, enquanto que para o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , todas as amostras apresentaram adsorção de iodo inferior à amostra de CA inicial (sem tratamento).

Tendo em vista que a molécula de iodo se caracteriza por ser uma molécula de tamanho relativamente pequeno, com diâmetro de 0,56 nm e conformação linear, sugere-se que ela seja facilmente adsorvida exclusivamente pela região de microporos (Chieng-To e Hsisheng, 2000).

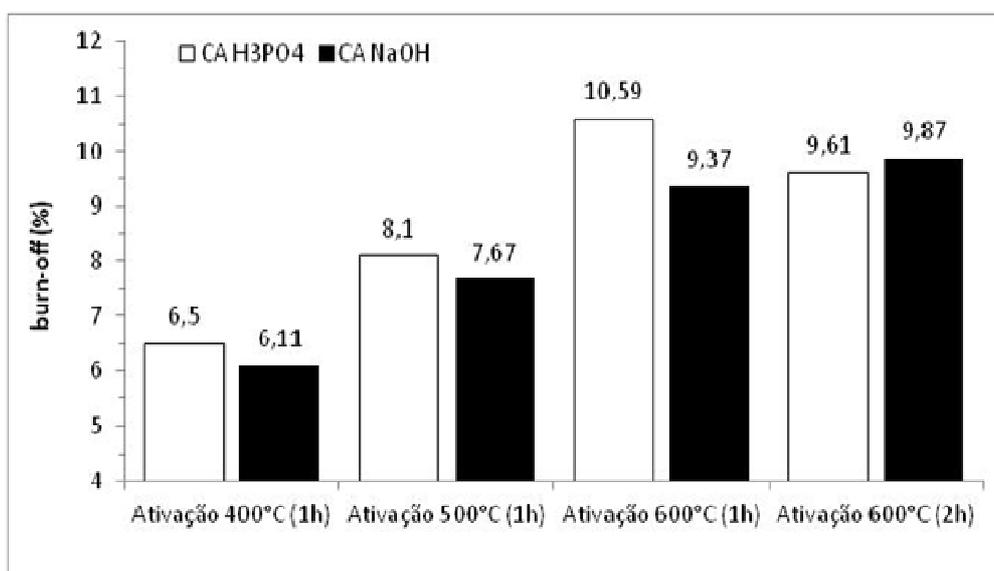
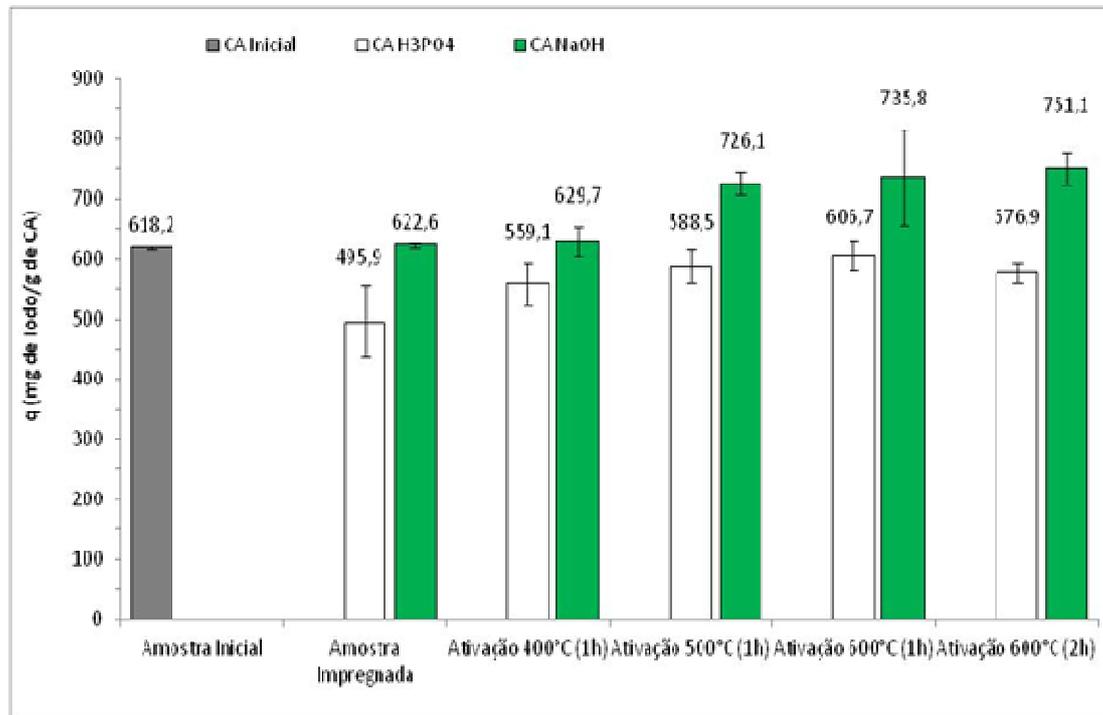


Figura 1. Percentual de perda de massa (% *burn-off*) dos CADPD reativados em diferentes temperaturas.



**Figura 2.** Índice de adsorção de iodo nas amostras de CADPD inicial, impregnada e reativadas usando NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes temperaturas.

Portanto, a diminuição do índice de iodo observado para as amostras ativadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pode estar relacionado à obstrução de microporos ocasionada pela presença do agente de ativação.

Observa-se que para as amostras tratadas com os agentes de ativação NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o aumento da temperatura de ativação ocasionou um aumento na quantidade de iodo adsorvido, o que por sua vez, caracteriza-se como um indicativo do desenvolvimento da porosidade das amostras de CADPD (Schimmel, 2008).

Nota-se que, a 600 °C, o aumento do tempo de ativação de uma para duas horas resultou em uma maior adsorção de iodo para a amostra impregnada e reativada com NaOH, enquanto que para a amostra impregnada e reativada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> houve uma diminuição da quantidade de iodo adsorvida.

Os resultados obtidos para os testes de adsorção utilizando o corante azul de metileno são apresentados na Figura 3.

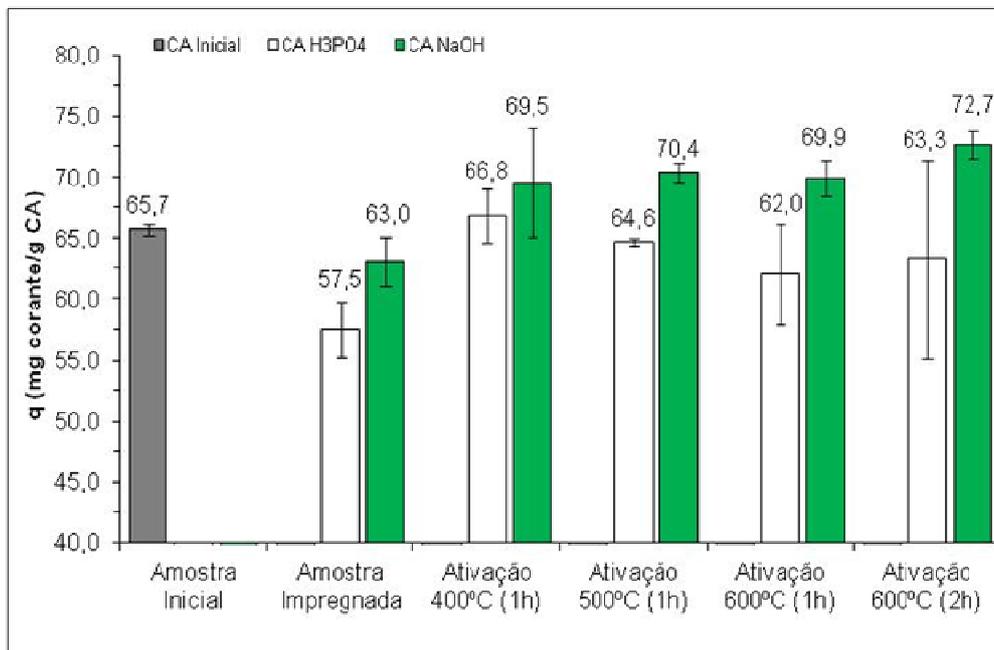
Assim como foi observado para o índice de iodo, os CADPD reativados com NaOH apresentaram maior remoção de azul de metileno do que os CADPD reativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pode-se presumir que o agente químico NaOH utilizado no processo de reativação ocasionou um maior desenvolvimento da microporosidade dos CADPD.

Devido a este fato, moléculas relativamente pequenas como as de iodo e azul de metileno são adsorvidas em maior quantidade.

As amostras preparadas usando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram uma menor adsorção de iodo e também de Azul de metileno. Tal acontecimento pode estar associado, conforme discutido anteriormente, ao fato da reativação dos CADPD com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ter provocado possíveis obstruções de poros, principalmente de microporos.

Verifica-se na Figura 3 que o aumento da temperatura de ativação praticamente não influenciou a quantidade de corante azul de metileno adsorvida pelas amostras impregnadas com NaOH, enquanto que a temperatura teve uma influência negativa para as amostras impregnadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Contudo, segundo Barton (1987), a molécula do corante catiônico azul de metileno, tem uma secção transversal molecular de aproximadamente 0,8 nm, e estima-se que o diâmetro mínimo dos poros de um adsorvente na qual esta molécula é acessível seja de 1,3 nm. Desta maneira conforme estudos realizados por Warhurst *et al.* (1997), pode-se verificar que esta molécula apenas estará acessível aos microporos secundários, porém muito mais acessível à região de mesoporos.



**Figura 3.** Adsorção de azul de metileno usando CADPD inicial, impregnada e reativadas usando NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes temperaturas.

Quanto ao tempo de ativação, nota-se que o aumento do tempo de ativação de 1 para 2 horas resultou em um pequeno aumento da remoção de corante para as amostras reativadas com ambos os agentes ativadores.

Os resultados obtidos para os testes de adsorção utilizando o corante têxtil são apresentados na Figura 4.

Verifica-se, pela Figura 4, que tanto as amostras de CADPD impregnadas quanto as ativadas apresentaram quantidade de remoção do corante têxtil superior a amostra inicial. Os melhores resultados de adsorção foram alcançados para as amostras ativadas com NaOH em relação as amostras ativadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Segundo Bloemer (2011), o corante têxtil Azul Marinho Biomax BL 111 possui molécula relativamente grande e que, por este fato, é adsorvido pela região dos macroporos. Neste caso, os dois agentes químicos NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilizados no processo de ativação provavelmente contribuíram de forma positiva no desenvolvimento da macroporosidade do CADPD.

### 3.3. Comparação entre a amostra inicial (sem tratamento) e os carvão reativados

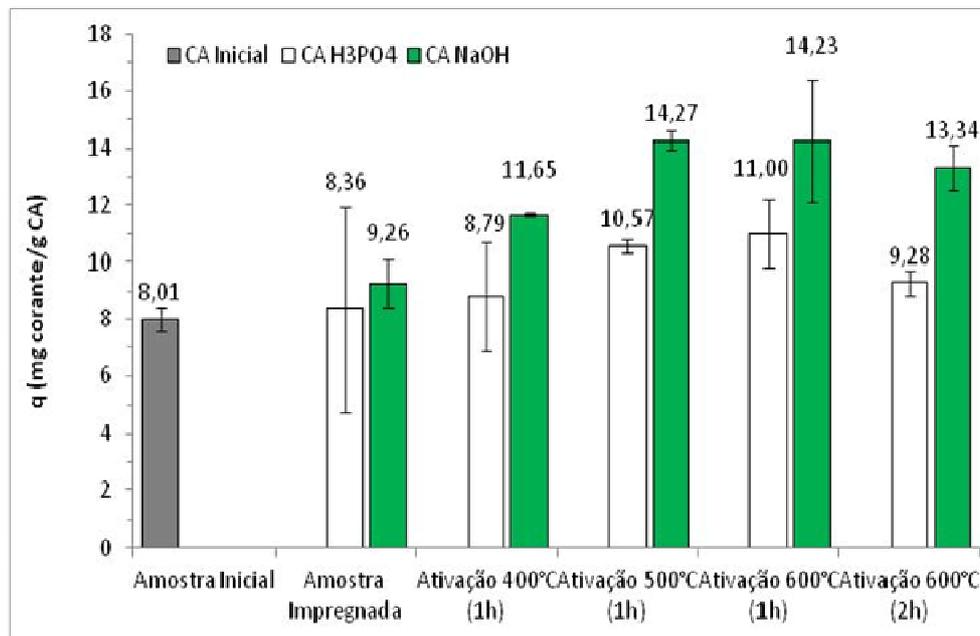
Para fins de comparação, utilizou-se os resultados de cada agente químico ativador obtido

para a condição de reativação à 600°C por 1 hora, condição esta, na qual foram obtidos, em geral, os melhores resultados dos testes de adsorção.

A Tabela 1 apresenta a comparação entre as capacidades de adsorção dos adsorvatos (mg por grama de carvão ativado) das amostra inicial e os CADPD reativados com ambos os agentes de ativação.

**Tabela 1.** Comparação entre a Amostra inicial e os carvões reativados com ambos os agentes de ativação.

Adsorvato	Amostra inicial	CADPD NaOH 600°C (1h)	CADPD H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 600°C (1h)
	q(mg.g <sup>-1</sup> )	q(mg.g <sup>-1</sup> )	q(mg.g <sup>-1</sup> )
Iodo	618,20	735,80	606,70
Azul de Metileno	65,70	69,90	62,00
Corante Têxtil	8,01	14,23	11,00



**Figura 4.** Adsorção de corante têxtil usando CADPD inicial, impregnada e reativadas usando NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes temperaturas.

Verifica-se através da Tabela 1 que o CADPD ativado a 600°C por 1 hora com NaOH apresentou um pequeno aumento percentual de adsorção de iodo (19,02%) e de azul de metileno (6,39%) em relação a capacidade adsorptiva da amostra inicial. Todavia, ao se comparar a mesma amostra com a amostra inicial na adsorção do corante têxtil, observa-se um aumento de 77,65% da capacidade de adsorção.

Em relação ao CADPD ativado a 600°C por 1 hora utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, nota-se uma diminuição da capacidade de adsorção de Iodo (-1,86%) e do corante azul de metileno (-5,63%) quando comparado com a amostra inicial. Entretanto, ao se comparar a mesma amostra com a amostra de CADPD inicial na adsorção do corante têxtil, pode-se observar um aumento de 37,32% da capacidade de adsorção.

Estas informações demonstram que o processo de reativação dos CADPD resultou em um carvão reativado que possui maior viabilidade para ser utilizado na adsorção de moléculas de tamanhos maiores, como é o caso dos corantes têxteis, que na sua grande maioria, são adsorvidos pela região dos meso e macroporos principalmente.

Todavia entre as duas amostras de CADPD reativadas comparadas, enfatiza-se a viabilidade da utilização da amostra ativada com NaOH, pois o seu aumento percentual da capacidade adsorptiva foi significativo, ultrapassando os 70%.

Outro aspecto importante sobre a viabilidade da utilização do NaOH como agente ativante é o seu baixo custo em relação ao H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Este fator indica que a utilização do NaOH como agente ativador caracteriza-se como uma alternativa interessante, devido a união dos parâmetros eficiência e economia.

## 4. CONCLUSÃO

No presente estudo, a reativação química de carvão ativado proveniente de purificadores domésticos de água potável foi avaliada utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH como agentes de ativação em diferentes temperaturas e tempo de ativação.

Em relação aos ensaios de reativação realizados, observou-se que as amostras reativadas com NaOH foram as que demonstraram melhores capacidades de adsorção, principalmente de moléculas de tamanhos maiores, como é o caso do corante têxtil Azul Marinho Biomax BL 111, na qual obteve-se um aumento da capacidade adsorptiva de 77,65% em relação a amostra inicial. Por outro lado, as amostras reativadas com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, não apresentaram melhorias na adsorção de iodo e azul de metileno, mas apresentaram um



aumento de 37,32% na capacidade de adsorção do corante têxtil em relação a amostra inicial.

Neste sentido, a ativação química utilizando preferencialmente NaOH como agente ativante apresenta-se como um processo promissor para o reaproveitamento dos CADPD. Estes carvões reativados apresentam potencial para utilização na adsorção de moléculas grandes, como no caso da remoção de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis.

## 5. REFERÊNCIAS

BARTON, S. S. The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon*, v. 25, p.343-350, 1987.

BLOEMER, G. Adsorção do corante têxtil azul marinho Biomax BL111 em sistema contínuo usando o carvão ativado descartado do tratamento doméstico de água potável. 2011. 65 p. Trabalho de Graduação. (Tecnologia em Processos Químicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2011.

CHIENG-TO H.; HSISHENG, T. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbon in aqueous solutions. *Carbon*, v. 38, p.863-869, 2000.

MATTJIE, A. C.; CUPERTINI, D. A.; GONÇALVES, G. C. Utilização do carvão ativado descartado do tratamento doméstico de água potável na remoção de corantes. In: Gilberto C. Gonçalves et al. (Org.). APRENDIZES E ARTÍFICES DO SÉCULO XXI. 1 ed. Toledo-PR: GMF Gráfica e Editora Ltda, p.74-81, 2009.

PERRIN, A.; CELZARD A.; ALBINIAK A.; KACZMARCZYK, J.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*, v. 38, p.863-869, 2004.

SCHEIDT, D. T.; GONÇALVES G. C. Estudo da Adsorção de Corante Têxtil em Carvão Ativado Descartado de Filtros Doméstico de Água. In: Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2010, Cornélio Procópio. Anais do Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR, 2010.

SCHIMMEL, D. Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SILVA, S. E., FUKAO, L., GONÇALVES, G. C. et al. Efeito do tempo de ativação nas propriedades do carvão ativado granular produzido a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química e Iniciação Científica. Campinas, 2005.

WARHURST, A. M.; RAGGETT, S. L.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T.; CHIPOFYA, V.; CODD, G. A. Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a lowcost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, Moringa oleifera. *The Science of the Total Environment* v. 207, p.207-2, 1997.

ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.