

## UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE PARA A REMOÇÃO DE FLÚOR

Ângela Maria Felini (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Simone de Lima Bazana (PG/UEM), Rosângela Bergamasco (Orientador), e-mail: ro.bergamasco@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

### Engenharias, Engenharia Química

**Palavras-chave:** impregnação, adsorção, flúor.

**Resumo:** Neste trabalho foi utilizado um processo em unidade piloto para a modificação de carvão ativado granular a partir da impregnação com nanopartículas de prata e cobre e a sua aplicação no tratamento de água com o objetivo de aumentar a remoção de flúor. O carvão ativado modificado foi produzido em uma unidade piloto pelo método de excesso de solvente, seguido pela impregnação à vácuo. As amostras de carvão foram caracterizadas por análise de raios-X (DRX), análise de Potencial Zeta, medidas de adsorção e dessorção de  $N_2$  (área superficial ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_m$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poros ( $d_p$ ). Além disso, foi avaliada a potencialidade do carvão ativado modificado na remoção de flúor.

### Introdução

O íon fluoreto é um micronutriente importante para o ser humano na calcificação do esmalte dentário e também na formação de ossos, quando presente em baixas concentrações. A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o limite máximo de flúor na água para o consumo humano de  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (OMS, 2004).

Materiais porosos de carbono são muito utilizados no tratamento de águas para a remoção de poluentes pelo fato de apresentarem uma grande área de superfície e alta capacidade de adsorção, o que permite o acúmulo de muitas moléculas contaminantes. Esta capacidade de adsorver compostos orgânicos está relacionada com a área total da superfície por unidade de peso de carbono, a atração molecular na superfície e a concentração de contaminantes na água. (OYA et al., 1993).

Para aumentar a adsorção e impulsionar a capacidade do carvão ativado como transportador poroso inerte é utilizada a tecnologia de impregnação em meios porosos. Em alguns casos os agentes de impregnação estão nas formas de hidróxidos, carbonatos, cromatos ou nitratos. Para que ocorra a decomposição dos metais o carvão ativado impregnado deve ser submetido

a um tratamento térmico em temperaturas elevadas (150-200 °C) (YIN, AROUA, DAUD, 2007).

O presente trabalho teve como objetivo modificar carvão ativado granular de origem vegetal a partir da impregnação com os metais prata e cobre em reator de escala piloto e avaliar a potencialidade do carvão ativado modificado na remoção de flúor.

## Materiais e métodos

O carvão ativado de babaçu foi modificado pela técnica de impregnação com excesso de solvente e a vácuo com soluções aquosas de  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em reator em unidade piloto a 100°C por 30 minutos. Ao saírem do reator, as amostras foram secas em estufa e submetidas a um tratamento térmico em forno mufla a 350°C por 5 horas.

Foi avaliada a capacidade de adsorção de flúor com soluções de 50 mL de flúor de concentração inicial de  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  que foram colocadas em contato com 0,5 g do carvão ativado a ser testado. As soluções foram preparadas em três valores de pH, sendo eles 3, 7 e 10. As amostras foram deixadas em incubadora refrigerada, sob agitação de 130 rpm durante 6 horas a 30 °C.

As cargas superficiais dos carvões ativados foram medidas utilizando um analisador de partículas e Potencial Zeta (Beckman Coulter Delsa Nano C). Foi realizada a caracterização textural das amostras em um sistema de sorção de gases pela adsorção/dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). As análises de DRX foram realizadas em difratômetro (Bruker-AXS D8 Advance).

## Resultados e Discussão

A análise de Potencial Zeta em pH 7 teve como resultado -16,52 para o carvão puro e -22,16 para o carvão impregnado. A caracterização textural do carvão ativado sem impregnação e impregnado com metais é mostrada na Tabela 1, indicando que a impregnação de metais no carvão aumentou a área de mesoporos e diminuiu o volume total de poro, assim como a área superficial.

**Tabela 1** – Caracterização textural por análise de adsorção de  $\text{N}_2$ .

Amostra	$S_{\text{micro}}$ ( $\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Microporos			Mesoporos		
		$S_{\text{micro}}$ ( $\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{micro}}$ (Å)	$S_{\text{meso}}$ ( $\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_{\text{meso}}$ (Å)
C puro	660,81	560,12	0,29	<10,22	33,52	0,027	34,15
C (Ag/Cu)	631,00	528,16	0,28	<10,30	42,76	0,024	35,09

O estudo estrutural do carvão ativado sem modificação e do carvão modificado com prata e cobre determinado através das análises de difração de raios-X é apresentado na Figura 1. O difratograma do carvão ativado sem impregnação de metais (C Puro) indicou a presença de planos de carbono

localizados em ângulos próximos a 21°, 42,5° e 69°. No difratograma do carvão modificado (C Ag/Cu) foram encontrados planos com interferência da prata em ângulo próximo a 35,6° e do cobre em 50,5°, o mesmo foi encontrado por YANG et. al (2015), mostrando que a impregnação de metais alterou a estrutura basal do carvão ativado original.

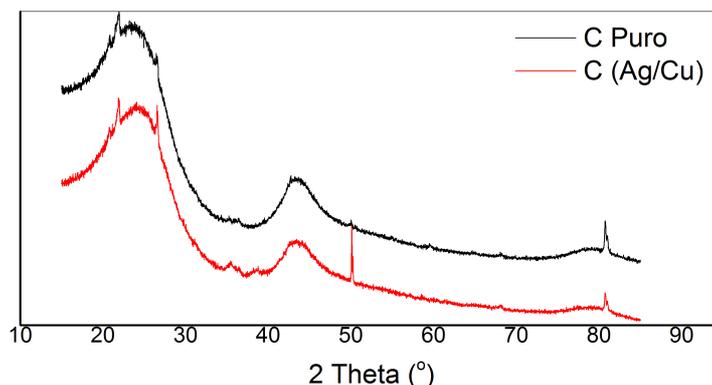


Figura 1 – Difratogramas de DRX do carvão puro e carvão modificado

A avaliação da eficiência na remoção de flúor para os carvões puro e modificado é mostrada na Figura 2.

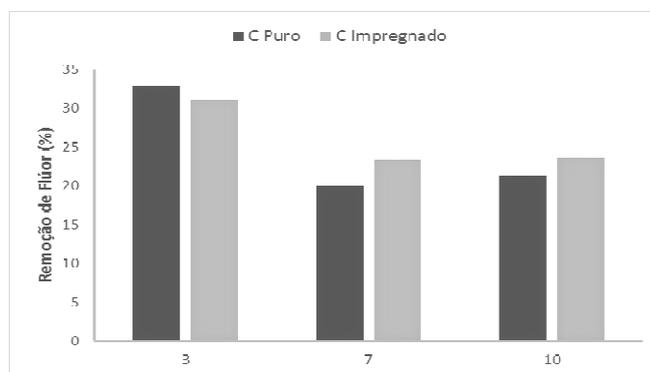


Figura 2 – Avaliação da remoção de flúor para os sistemas de carvão ativado

A análise da Figura 2 mostra que a maior capacidade de remoção de flúor de todos os testes foi alcançada em pH 3. Estudos realizados por Silveira et al. (2014) também apresentaram uma maior adsorção de flúor para este valor de pH. No entanto, a remoção foi maior para o carvão puro, mostrando que o processo de impregnação não é vantajoso neste caso. O melhor desempenho na remoção de flúor para o carvão modificado com metais, em relação ao carvão puro, ocorreu em pH neutro, apresentando 23,5% de remoção. Os resultados obtidos para as amostras de água em pH 7 e 10 foram muito próximos, sendo que em pH 10 a melhor remoção também foi para o carvão modificado. Os testes mostram que a presença de metais impregnados na superfície do carvão não influenciaram significativamente na

remoção de flúor. Em todos os testes, a concentração final do contaminante foi maior que o limite máximo estabelecido pela OMS, que é de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

## Conclusões

A máxima remoção de flúor alcançada neste estudo foi de 33% no ensaio realizado com a solução em pH 3. Os resultados para a remoção em pH 7 e 10 foram muito parecidos, com um máximo de remoção próximo a 23%. As análises indicam que a presença de partículas de prata e cobre não interferem significativamente na adsorção deste contaminante. Verificou-se também a alteração nas propriedades texturais do carvão após a modificação, com o aumento da área de mesoporos ( $S_{\text{meso}}$ ) e a redução do volume total do poro,  $V_p$ . Além disso, também observou-se a interferência da prata e do cobre nas análises de difração de raios-X.

## Agradecimentos

À professora Rosângela Bergamasco, pelo orientação e dedicação ao projeto que foi realizado. À Simone de Lima Bazana pelo acompanhamento e auxílio, que foram essenciais para a realização da pesquisa e deste trabalho. E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro fornecido para a realização do projeto.

## Referências

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE – OMS (2004). **Guidelines for drinking – water quality**. Recommendation. Volume 1, Geneva, SW. 494p.

OYA, A.; WAKAHARA, T.; YOSHIDA, S. Preparation of pitch – based antibacterial activated carbon fiber. **Carbon**, v. 31, p. 1243 -1247, 1993.

SILVEIRA, C.; MARIN, P.; SHIMABUKU, Q. L.; ARAKAWA, F. S.; BORTOLOZZO, F. G.; CRUZ, N. R.; SANTOS, T. R. T.; BAZANA, S. L.; VIEIRA, A. M. S.; BERGAMASCO, R. **Remoção de íons fluoreto de águas para consumo humano pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, Brasil. 2014.

YANG, Q.; GUO, Z.; ZHOU, X., ZOU, J.; LIANG, S. **Ultrathin CuO nanowires grown by thermal oxidation of copper powders in air**. Materials Letters, v.153, p.128-131, 2015

YIN, C.Y.; AROUA, M.K.; DAUD, W.M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v.52, p.403-415, 2007.