

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE FILTROS DE CARVÃO ATIVADO PARA  
REMOÇÃO DO CLORO DA ÁGUA POTÁVEL

Cristine Grings Schmidt

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

DESENVOLVIMENTO DE FILTROS DE CARVÃO ATIVADO PARA  
REMOÇÃO DO CLORO DA ÁGUA POTÁVEL

Cristine Grings Schmidt

Engenheira de Materiais

Dissertação desenvolvida no âmbito do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre - RS

2011

Esse trabalho foi julgado adequado como Dissertação de Mestrado em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dra. Juliane Vicenzi

Prof. Dr. Juliano Cantarelli Toniolo

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

# AGRADECIMENTOS

Deixo expressos meus sinceros agradecimentos às seguintes instituições e pessoas, sem as quais o presente trabalho teria sido impossível:

A Deus por me conceder a vida.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS - LACER, especialmente ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho no EMPA (Laboratório Federal Suíço Para Testes e Pesquisas de Materiais), pela orientação, por todo apoio, pela compreensão, pela confiança depositada, amizade e dedicação demonstrados durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Annelise Kopp Alves, pela amizade, orientação, dedicação, apoio, pelos conselhos dados e pelo aprendizado.

Ao CNPq pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho através de uma Bolsa de Mestrado.

À minha família, em especial minha mãe e minha irmã pelo apoio, compreensão, amor e carinho e motivação incondicional, ao longo de toda minha vida.

Aos colegas e amigos do LACER que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração desta dissertação, expresse meus sinceros agradecimentos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ser pública gratuita e de qualidade, assim como todos os professores do PPGE3M pelo conhecimento técnico transmitido e pelas profundas amizades formadas.

Ao Dr. Frank Clemens pela oportunidade de realizar minha dissertação de mestrado no EMPA e por todo auxílio e observações em meu trabalho durante os 6 meses de estadia na Suíça.

Gostaria de agradecer também a Dra. Juliane Heiber, por todas explicações, dicas e conselhos dados durante este trabalho.

Meus sinceros agradecimentos a Katadyn AG., Suíça, por todo apoio e ajuda nos testes de remoção de cloro.

A todos meus amigos, que me viram um pouco distante durante o desenvolvimento deste trabalho, pela sincera amizade, compreensão e por sempre acreditarem em mim.

Finalmente, muito obrigada ao EMPA como um todo, por tornar meus sonhos realidade.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	x
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Objetivo Geral.....	5
2.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....</b>	<b>6</b>
<b>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
4.1 Desinfecção da Água com Cloro.....	7
4.1.1 Cloro Ativo Livre e Ligado .....	10
4.1.2 Adição Contínua de Cloro.....	10
4.1.3 Remoção de Cloro e o Uso de Carvão Ativado.....	10
4.2 Carvão Ativado .....	13
4.2.1 Caracterização de Propriedades.....	14
4.2.1.1 Porosidade .....	14
4.2.1.2 Densidade .....	18
4.2.2 Matérias-primas.....	18
4.2.3 Processo de Carbonização .....	19
4.2.4 Processo de Ativação.....	20
4.2.5 Estrutura Porosa da Superfície do Carvão Ativado .....	21
4.2.6 Estrutura Química da Superfície do Carbono .....	22
4.3 Agente Ligante .....	23
4.3.1 Poliuretano .....	24
4.3.2 Poli (metil metacrilato).....	24
<b>5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
5.1 Materiais.....	26
5.1.1 Carvão ativado.....	26

5.1.1.1	Distribuição do Tamanho de Partículas .....	26
5.1.1.2	Morfologia.....	27
5.1.1.3	Capacidade de Remoção de Cloro .....	28
5.1.2	Agente ligante .....	29
5.1.2.1	Viscosidade .....	30
5.1.2.2	Distribuição do Tamanho de Partículas .....	31
5.2	Produção dos Filtros de Carvão Ativado .....	32
5.3	Caracterização dos Filtros.....	35
5.3.1	Testes de Remoção de Cloro .....	35
5.3.2	Porosidade.....	37
5.3.3	Densidade .....	37
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
5.3.5	Propriedades Mecânicas (Testes de Compressão).....	38
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
6.1	Testes de Remoção de Cloro: Curta Duração .....	40
6.1.1	Influência do Teor de Ligante .....	41
6.1.2	Influência da Espessura de Parede.....	43
6.1.3	Influência da Pressão de Compactação (Densificação e Porosidade).....	44
6.2	Testes de Remoção de Cloro: Longa Duração .....	58
6.3	Propriedades Mecânicas (Testes de Compressão).....	63
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>68</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: O ácido hipocloroso eletricamente neutro pode penetrar melhor as paredes das células de microorganismos patógenos do que os íons hipoclorito carregados negativamente [21].	8
Figura 4.2: Ácido hipocloroso (esquerda); íons hipoclorito (direita) [21].	9
Figura 4.3: Superfície do carvão ativado [32].	13
Figura 4.4: Comparação tri dimensional da estrutura do (a) grafite e (b) estrutura turboestática [40].	20
Figura 4.5: Representação esquemática da rede de poros de um carbono adsorvente [81].	22
Figura 4.6: Modelo de um fragmento da superfície oxidada do carvão ativado [82].	23
Figura 5.1: Distribuição de tamanho de partículas para KEC#30-60 e KEC#100-325.	27
Figura 5.2: Imagem de MEV para (a) KEC#30-60 e (b) KEC#100-325.	28
Figura 5.3: Remoção de cloro apresentada para KEC#30-60 e KEC#100-325 durante o teste estático.	29
Figura 5.4: Comportamento reológico das dispersões investigadas sob várias taxas de cisalhamento.	30
Figura 5.5: Distribuição do tamanho de partículas das dispersões investigadas.	32
Figura 5.6: Processo de produção dos filtros de carvão ativado.	33
Figura 5.7: Sistema de prensagem: matriz (a e b); prensa uniaxial (c).	34
Figura 5.8: Amostra pronta para os testes de remoção de cloro.	35
Figura 5.9: Sistema de filtragem: filtro conectado ao suporte (a); vista do sistema (b).	36
Figura 5.10: Foto de um corpo-de-prova no equipamento, durante o teste de compressão.	39
Figura 6.1: Remoção de cloro para a série I2 prensada com 20kN utilizando diferentes ligantes.	41
Figura 6.2: Remoção de cloro para todas as séries prensadas com 5kN em função do teor de ligante (PUS).	42
Figura 6.3: Relação entre remoção de cloro e teor de ligante (PUS) após 30 minutos de ensaio.	43
Figura 6.4: Remoção de cloro da série I3 prensada com 20kN e com diferentes espessuras de parede.	44
Figura 6.5: Remoção de cloro da série I3 prensada com 5, 10, 20 e 30 kN.	45
Figura 6.6: Imagens de MEV para as amostras de I3, prensadas a (a) 5kN, (b) 10kN, (c) 20kN e (d) 30kN.	46
Figura 6.7: Densidade geométrica em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.	47
Figura 6.8: Pressão de gotejamento através do filtro em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.	48
Figura 6.9: Remoção de cloro após 30 min em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.	48
Figura 6.10: Diâmetro médio de poros em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.	49



Figura 6.11: Distribuição de tamanho de poros para as amostras feitas com os ligantes PUH, PUS e A19. ....	50
Figura 6.12: Distribuição de tamanho de poros para a série I2FG em função da pressão de prensagem. ....	51
Figura 6.13: Distribuição de tamanho de poros para a série I2 em função da pressão de prensagem. .	52
Figura 6.14: Distribuição de tamanho de poros para a série I3 em função da pressão de prensagem. .	52
Figura 6.15: Porosidade total em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3. ....	54
Figura 6.16: Remoção de cloro após 30 min e densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3. ....	54
Figura 6.17: Pressão de gotejamento através do filtro em função da densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3. ....	55
Figura 6.18: Remoção de cloro após 30 min em função da pressão de gotejamento através do filtro para as séries I2FG, I2 e I3. ....	56
Figura 6.19: Remoção de cloro após 30 minutos em função do diâmetro médio de poros para as séries I2FG, I2 e I3. ....	57
Figura 6.20: Remoção de cloro após 30 min e a razão entre tamanho dos poros e a porosidade total para as séries I2FG, I2 e I3. ....	58
Figura 6.21: Remoção de cloro nos filtros I2FG_10kN e I3_30kN, testados com uma vazão de 37,5 L/h. ....	59
Figura 6.22: Remoção de cloro para o filtro I2FG_10kN, testado com uma vazão de 37,5 L/h e de 75 L/h. ....	60
Figura 6.23: Remoção de cloro para o filtro I3_30kN, testado com uma vazão de 37,5 L/h e de 50 L/h. ....	61
Figura 6.24: Remoção de cloro para o filtro comercial, testado com uma vazão de 37,5 L/h, 50L/h e de 75 L/h. ....	62
Figura 6.25: Remoção de cloro para os filtros kx, I2FG_10kN e I3_30kN testadas com uma vazão de 37,5L/h. ....	62
Figura 6.26: Pressão de gotejamento através do filtro em função da vazão para as amostras kx, I2FG_10kN e I3_30kN. ....	63
Figura 6.27: Resistência a compressão em função da pressão de prensagem para a série I3. ....	64
Figura 6.28: Amostras após o teste de compressão: (a) I3_5kN e (b) I3_10kN. ....	65
Figura 6.29: Amostras após o teste de compressão: (c) I3_20kN e (d) I3_30kN. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Propriedades físicas do ácido acrílico e metacrílico [85]. .....	25
Tabela 5.1: Distribuição de tamanho de partículas para KEC#30-60 e KEC#100-325.....	26
Tabela 5.2: Distribuição granulométrica para PUH, PUS, A19 e HS64. ....	31
Tabela 5.3 Formulações investigadas na produção de filtros de carvão ativado. ....	33

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

w - distância entre as paredes de um poro em forma de fenda

CA - Carvão Ativado

KEC#30-60 - Carvão ativado de granulometria grosseira

KEC#100-325 - Carvão ativado de granulometria fina

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

A - absorbância

$I_0$  - intensidade da luz incidente

I - intensidade da luz após ser absorvida pela solução

L - distância que a luz atravessa pela solução

C - concentração da solução

$C_s$  - concentração da solução padrão

$A_s$  - absorbância da solução padrão

$V_v$  - volume vazio

P - porosidade

$V_s$  - volume ocupado apenas pelo sólido

$\rho_B$  - densidade

r - raio do poro

$\gamma$  - tensão superficial do mercúrio

$\theta$  - ângulo de contato

p - pressão absoluta aplicada

m - massa da amostra

V - volume da amostra

D - diâmetro externo das amostras

l - comprimento da amostra

$g_{CA}$  - quantidade de carvão ativado na amostra após a cura

F - força de compressão máxima

d - diâmetro do corpo-de-prova

## RESUMO

O cloro é comumente adicionado à água potável como um desinfetante, para induzir um ambiente oxidativo, a fim de eliminar os agentes patogênicos e desativar os compostos orgânicos. O equilíbrio que o cloro desenvolve na solução aquosa forma o íon  $\text{ClO}^-$ , que confere à água um sabor indesejável. Em contato com superfícies redutoras, como a superfície do carvão ativado, o íon  $\text{ClO}^-$  é transformado em  $\text{Cl}^-$  resultando em água purificada sem sabor. Com o objetivo de produzir filtros para remoção de cloro da água potável, filtros de carvão ativado foram produzidos por prensagem, na forma cilíndrica, com um diâmetro externo entre 25mm a 45mm, diâmetro interno entre 8mm a 10mm, e comprimento entre 70mm a 270mm.

A capacidade de remoção de cloro de água contendo  $\text{ClO}^-$  pelos filtros produzidos foi avaliada em ensaios de curta duração (30 minutos). Os resultados foram correlacionados ao teor de ligante, tamanho de partícula do carvão ativado e à força de prensagem nas características dos filtros produzidos e sua relação com a estabilidade, pressão de gotejamento através do filtro, densidade, distribuição de tamanho de poros e resistência mecânica dos filtros. Ensaios de longa duração (6 horas) foram realizados com filtros selecionados e comparados com um comercial. A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, porosimetria de mercúrio e medições de densidade.

Os resultados mostraram que a melhor amostra foi aquela produzida com poliuretano *Soft* (TUBICOAT® PUS) como ligante, carvão ativado de granulometria fina (KEC#100-325), um teor intermediário de ligante e prensada com 10kN e que nos testes de longa duração os filtros produzidos obtiveram resultados semelhantes quando comparados com o filtro comercial testado. A densidade volumétrica do carvão ativado é um dos principais fatores para maximizar a remoção de cloro.

## ABSTRACT

Chlorine is commonly added to potable water as a disinfectant, to induce oxidative environment in order to eliminate waterborne pathogens and deactivate organic compounds. The equilibrium that chlorine develops in water solution forms the ion  $\text{ClO}^-$ , which gives to the water an undesirable taste. In contact with the reductive surfaces, like activated carbon surface, the ion  $\text{ClO}^-$  is turned into  $\text{Cl}^-$  resulting in purified water without taste. With the aim to produce filters to remove chlorine from drinking water, activated carbon filters were produced by pressing, in cylindrical shape with an outer diameter between 25mm and 45mm, internal diameter between 8mm and 10mm, and length between 70mm and 270mm.

The capacity to remove chlorine from water containing  $\text{ClO}^-$  by the produced filters was evaluated in tests of short duration (30 minutes). The results were co-related to the binder content, particle size of activated carbon and the pressing force in the produced filter characteristics and its relationship with the stability, pressure drop through the filter, density, pore size distribution and mechanical strength of the filters. Trials of long duration (6 hours) were conducted with selected filters and compared to a commercial one. The microstructure was investigated by scanning electron microscopy, mercury porosimetry and density measurements.

The results showed that the best sample was the one produced polyurethane Soft (TUBICOAT® PUS) as a binder, fine granulated activated carbon (KEC#100-325), an intermediate amount of binder and pressed with 10kN and that in the long-term tests the produced filters got similar results when compared with the commercial filter tested. The volumetric density of the activated carbon is one of the main factors to maximize the chlorine removal.

# 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que 1,5 bilhões de pessoas ainda não têm acesso ao abastecimento de água limpa [1]. Doenças decorrentes da ingestão de agentes patógenos na água contaminada têm um grande impacto na saúde mundial. Os efeitos dessas doenças sobre a saúde estão fortemente concentrados no mundo em desenvolvimento e, dentro do mundo em desenvolvimento, entre as famílias urbanas e rurais mais pobres dos países mais pobres [2-4].

Uma das principais conquistas do século passado foi fazer com que doenças de veiculação hídrica tivessem se tornado de menor importância na mortalidade e morbidade dos países mais desenvolvidos [5,6]. No entanto, cerca de 80% de todas as doenças e mais de um terço das mortes nos países em desenvolvimento são causadas pelo consumo de água contaminada e, em média, um décimo do tempo produtivo de cada pessoa é sacrificado a doenças relacionadas com a água [7]. Aqueles com maior risco são bebês e crianças pequenas, pessoas debilitadas ou que vivem em condições insalubres, doentes e idosos. Para essas pessoas vulneráveis, doses infectantes são significativamente inferiores aos da população adulta em geral.

A transmissão de doenças infecciosas e parasitárias que foram confirmadas por estudos epidemiológicos e microbiológicos através da ingestão de patógenos em água potável contaminada inclui a hepatite A e E, por rotavírus e enterite por norovírus, cólera, febre tifóide, enterite por *campylobacter jejuni*, shigelose (disenteria bacteriana), infecções por *Escherichia coli*, enterite devido a *Yersinia enterocolítica*, criptosporidiose, giardíase, disenteria amebiana e dracunculíase. Os sintomas dessas doenças são variados, mas a maioria inclui diarreia, um dos grandes assassinos do nosso tempo [8].

Na medida do possível, as fontes de água devem ser protegidas da contaminação por dejetos humanos e animais, que podem conter uma variedade de bactérias, vírus, protozoários e helmintos agentes patógenos [9-11]. É sempre melhor proteger a água da contaminação do que tratá-la depois de ter sido contaminada.

No entanto, em muitos casos a proteção da fonte de água contra a poluição é problemática. No caso de fontes de água contaminadas, vários processos de tratamento tais como coagulação, decantação, filtração e desinfecção, são necessários para fornecer múltiplas barreiras para a disseminação de microorganismos patogênicos, de modo que a falha de qualquer processo não resulte em doenças transmitidas pela água. A barreira final é a desinfecção [12,13].

A destruição de microorganismos patógenos quase que invariavelmente envolve o uso de agentes químicos reativos, como cloro livre (ácido hipocloroso e hipoclorito), cloramina, dióxido de cloro e ozônio [14]. Cada um destes desinfetantes tem suas vantagens e desvantagens em termos de custo, eficácia, estabilidade, facilidade de aplicação e natureza dos subprodutos do desinfetante. O cloro é de longe o desinfetante mais comumente usado e, nos países em desenvolvimento, o uso de cloro é frequentemente o único meio disponível de desinfecção da água potável [15-18].

Comparando a eficiência dos quatro desinfetantes principais, o mais eficiente para a inativação de bactérias, vírus e protozoários é o ozônio, enquanto que cloramina é o menos eficiente. O cloro livre é um desinfetante eficaz para bactérias e vírus, e está bem situado em uma comparação com a eficiência do ozônio e dióxido de cloro para esses microorganismos. No entanto, é menos eficaz contra o *Cryptosporidium parvum* e *Giardia lamblia* que o dióxido de cloro ou ozônio [15].

Historicamente, o uso do cloro e seus compostos para a desinfecção de água potável tem desempenhado um papel central na remoção da incidência dessas doenças e pode ser considerada uma das soluções de sucesso mais importantes dos nossos tempos para a preservação e promoção da saúde pública. Vários fatores influenciam a eficiência da desinfecção com cloro. Estes incluem o pH e turbidez da água e, claro, a concentração de cloro e tempo de contato [19, 20].

O cloro é adicionado no tratamento da água potável como um sólido - NaClO - ou por injeção de Cl<sub>2</sub> gasoso. Na adição gasosa na água, a seguinte reação ocorre:



O íon hipoclorito ( $ClO^-$ ) formado confere à água um sabor indesejável. Portanto, deve ser removido da água para elevar sua maior potabilidade.

A maior importância tecnológica dos carvões ativados é devido a suas propriedades de adsorção superficial. Algumas reações específicas catalisadas pela superfície deste material são exploradas largamente pela indústria. De especial interesse para o tratamento da água, é a capacidade da superfície do carvão ativado em reduzir o hipoclorito para cloreto.

Em contato com a superfície sólida do carvão ativado o hipoclorito é reduzido para cloreto através do seguinte equilíbrio:



Utilizando esta reação, o hipoclorito pode ser eliminado, resultando em água purificada sem sabor.

Os requerimentos dos filtros de carvão ativado produzidos incluem sua estabilidade na água, apreciável estrutura porosa e densidade homogênea, assim como a permanência da atividade da superfície do carbono. Além disso, ambos, matéria-prima e produto final, precisam apresentar total atoxicidade. Neste caso particular, é também requerido que a superfície do carbono não sofra nenhuma alteração durante o processo de fabricação.

Este trabalho foi realizado no EMPA (Laboratórios Federais Suíços para Ciência dos Materiais e Tecnologia) em Dübendorf na Suíça, a partir de especificações de filtros de carvão ativado para remoção de cloro. O filtro deveria apresentar 99% de redução da concentração inicial (2ppm) da solução de cloro, para uma vazão de solução de, no mínimo, 2,5 L/minuto, sob uma pressão externa máxima de 4 bar. O mesmo nível de remoção de cloro deveria ser observado após processar 9400L de solução, sem nenhum retratamento da superfície do carvão ativado. A busca desse desempenho em filtros de carvão ativado deveria ocorrer via



investigação das formulações de carvão ativado com suspensões poliméricas como agente ligante, em meio aquoso, e conformação por prensagem. Portanto, na produção de tais filtros e na otimização dos parâmetros processuais é que se insere este trabalho.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver filtros de carvão ativado pelo processo de prensagem, utilizando diferentes tipos de carvão ativado e agentes ligantes.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral, foi necessário avaliar a influência de diferentes características das matérias-primas, bem como do processo, a partir dos seguintes objetivos específicos.

- i) Avaliar a influência do teor de ligante;
- ii) Avaliar a influência da pressão de compactação e do tamanho de grão do carvão ativado sobre a remoção de cloro, a densidade e porosidade das amostras e a estabilidade e vazão nos testes de remoção de cloro;
- iii) Estabelecer a melhor combinação de parâmetros em termos de maior remoção de cloro, estabilidade suficiente e baixa pressão de gotejamento através do filtro.

### **3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA**

A interpretação mais ampla dos resultados obtidos no escopo deste trabalho deve considerar as seguintes limitações de natureza experimental:

Foi utilizada uma prensa manual uniaxial para a confecção das amostras. Dimensões e formas diferentes na prensagem pode acarretar em variações nas propriedades finais das amostras.

Antes de iniciar o teste de remoção de cloro, os filtros (amostras) são lavados com água deionizada. Isto resulta na diluição da concentração final da solução filtrada no primeiro minuto de teste, levando a um valor de remoção de cloro superior ao valor real.

Foi assumido que a natureza das substâncias porosas e a forma dos poros permanecem constantes para toda a gama de pressão aplicada durante a análise de porosimetria a mercúrio.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Desinfecção da Água com Cloro

O cloro elimina microorganismos patogênicos, tais como bactérias e vírus, quebrando as ligações químicas em suas moléculas. Desinfetantes que são usados para essa finalidade consistem de compostos de cloro, que podem trocar átomos com outros compostos, tais como enzimas em bactérias e outras células. Quando as enzimas entram em contato com o cloro, um ou mais átomos de hidrogênio na molécula são substituídos pelo cloro. Isso faz com que a molécula inteira mude de forma ou se decomponha. Quando as enzimas não funcionam corretamente, uma célula ou bactéria irá morrer [17, 21].

Quando o cloro é adicionado à água, forma-se o ácido hipocloroso:



Dependendo do valor do pH, ácido hipocloroso parcialmente se dissocia em íon hipoclorito:



Este se dissocia em cloro e oxigênio:



O ácido hipocloroso (HClO, que é eletricamente neutro) e o íon hipoclorito (OCl<sup>-</sup>, eletricamente negativo) irão formar cloro livre quando unidos. Isso resulta em desinfecção. Ambas as substâncias têm um comportamento muito distinto. Ácido hipocloroso é mais reativo e é um desinfetante mais forte que hipoclorito [22]. Ácido

hipocloroso é dividido em ácido clorídrico (HCl) e oxigênio (O) conforme a Equação 4.5.



O átomo de oxigênio é um poderoso desinfetante. As propriedades de desinfecção do cloro na água baseiam-se no poder de oxidação dos átomos de oxigênio livres e em reações de substituição do cloro (Figura 4.1).

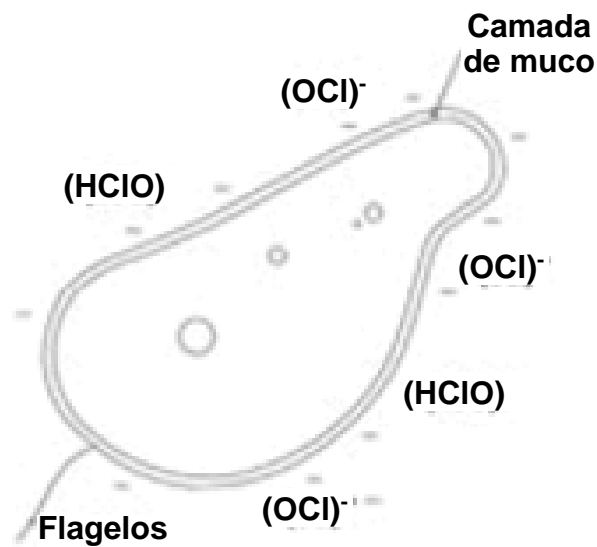


Figura 4.1: O ácido hipocloroso eletricamente neutro pode penetrar melhor as paredes das células de microorganismos patogênicos do que os íons hipoclorito carregados negativamente [21].

A parede celular de microorganismos patogênicos é carregada negativamente por natureza. Como tal, pode ser penetrada pelo ácido hipocloroso eletricamente neutro, em vez de o íon hipoclorito negativamente carregado. Ácido hipocloroso pode penetrar as camadas de lodo, as paredes celulares e camadas protetoras de microorganismos e eliminar eficazmente patógenos como resultado. Os microorganismos vão morrer ou sofrer de insuficiência reprodutiva.

A efetividade da desinfecção é determinada pelo pH da água. Desinfecção com cloro acontece otimamente quando o pH está entre 5,5 e 7,5. Ácido hipocloroso (HClO) reage mais rápido que os íons hipoclorito (ClO<sup>-</sup>), isto é 80-100% mais eficaz [7]. O nível de ácido hipocloroso diminui quando o valor do pH é mais elevado. Com

um valor de pH 6, o nível de ácido hipocloroso é 80%, enquanto que a concentração de íons hipoclorito é 20%. Quando o valor do pH é 8, estes valores se invertem. Quando o valor do pH é de 7,5, as concentrações de ácido hipocloroso e íons hipoclorito são igualmente elevadas (Figura 4.2) [19].

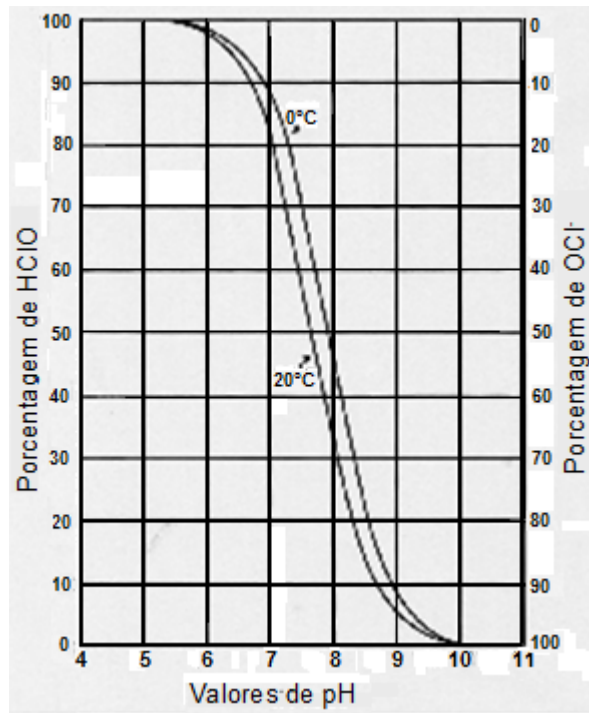


Figura 4.2: Ácido hipocloroso (esquerda); íons hipoclorito (direita) [21].

A turbidez pode ter efeitos negativos na desinfecção porque níveis elevados ajudam a proteger os microrganismos da ação do cloro, e aumentam a demanda de cloro e de oxigênio [13].

Uma consequência indesejável do emprego do cloro na desinfecção da água é a formação de subprodutos com efeitos potencialmente prejudiciais para a saúde a longo prazo, que têm sido avaliados quanto à toxicidade [13, 23-25]. Os níveis de subprodutos da cloração potencialmente tóxicos podem ser reduzidos através de tratamento adequado, mantendo a qualidade microbiológica da água potável. A aplicação eficaz do tratamento convencional (coagulação, decantação, filtração) reduz os níveis de precursores orgânicos antes da desinfecção final, evitando pré-cloração,

o que resulta em uma diminuição geral na concentração de subprodutos.

#### **4.1.1 Cloro Ativo Livre e Ligado**

Como visto, quando o cloro é adicionado à água para fins de desinfecção, reage com compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água. O cloro não pode mais ser utilizado para a desinfecção após isso, porque formou outros produtos. A quantidade de cloro que é usada durante este processo é conhecida como "demanda de cloro" da água.

O cloro pode reagir com a amônia, cloraminas, compostos químicos que contêm cloro, nitrogênio e hidrogênio. Estes compostos são referidos como "compostos de cloro ativo" (ao contrário do ácido hipocloroso e hipoclorito, que são referidos como "cloro ativo livre") e são responsáveis pela desinfecção da água. No entanto, estes compostos reagem muito mais lentamente do que o cloro ativo livre.

A dosagem de cloro deve ser alta o suficiente para uma quantidade significativa de cloro permanecer na água para desinfecção. A demanda de cloro é determinada pela quantidade de matéria orgânica na água, pH da água, tempo de contato e temperatura. O cloro reage com matéria orgânica para desinfecção de bioprodutos, tais como trihalometanos (THM) e ácido acético halogenado (HAA).

#### **4.1.2 Adição Contínua de Cloro**

Ponto de interrupção da cloração consiste em uma adição contínua de cloro na água até o ponto onde a demanda de cloro é cumprida e toda a amônia presente é oxidada, de modo que apenas o cloro livre permanece. Isso geralmente é aplicado para a desinfecção, mas também tem outros benefícios, tais como controle de aroma e sabor. Para alcançar o ponto de interrupção, uma supercloração é aplicada. Para isso, utiliza-se uma concentração de cloro que ultrapassa amplamente a concentração de 1 mg/L, necessária para a desinfecção [16, 17, 21, 26-28].

#### **4.1.3 Remoção de Cloro e o Uso de Carvão Ativado**

A remoção do cloro ou de cloração da água ocorre por decomposição ou

adsorção, dos compostos químicos que contêm cloro ativo da água. O uso intensivo de cloro desta forma, sem a interrupção de reação é chamado supercloração e decloração. A presença de tais compostos tanto intencionalmente no caso da prática de supercloração, ou involuntariamente, no caso de uma margem de trabalho errada no processo de interrupção, dá origem a problemas de sabor e odor característicos [29].

Alguns métodos de decloração são: a adição de produtos químicos de redução, a passagem através de filtros de carvão ativado e a aeração. Os agentes redutores incluem o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). O bissulfito é normalmente utilizado nessa prática. É mais barato e mais estável do que o sulfito. As amostras de água coletadas para análise bacteriológica geralmente são decloradas pela adição de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) em garrafas de amostragem, tanto em solução ou como cristais. Carvão ativado granular adsorve cloro e é oxidado por ele a dióxido de carbono. Na prática, o contato com o pó de carvão ativado é geralmente curto demais para fazer isso. Cloro, ácido hipocloroso, dióxido de cloro e tricloreto de nitrogênio são suficientemente voláteis para serem removidos por aeração. Algumas espécies de cloro não são voláteis [30].

O carvão ativado pode ser empregado para a remoção de cloro da água. Tendo em vista o fato de que os carvões ativados têm tendências de adsorção em geral, seria de interesse saber se os halogênios são adsorvidos devido ao seu comportamento como agentes oxidantes.

Quando a água contendo os compostos de cloro livre é passada pela superfície do carvão ativado, o cloro livre é primeiro removido por adsorção na superfície ativa - a cinética desta fase é possivelmente controlada por difusão - e depois de adsorvido o cloro livre é reduzido.

O estado químico do cloro livre é um dos fatores de forte influência do processo de decloração. Em alguns casos, o efeito do pH torna-se importante porque, por exemplo,  $\text{NaClO}_2$  é mais estável do que o  $\text{HClO}$ . Como outros fatores



importantes para o processo de decloração, podem ser citados a concentração inicial de cloro, tamanho de partículas e estrutura de poros do carvão ativado. A Equação 4.6 e a Equação 4.7 propõem um mecanismo para a reação de decloração [29]:



O oxigênio nascente - formado como mostra a Equação 4.7 - imediatamente torna-se quimicamente adsorvido à superfície de carbono como um complexo de óxido. Depois de consideráveis quantidades de cloro serem removidas o complexo de óxido formado é suficiente para resultar em uma redução parcial, o resultado é liberado em pequenas quantidades de dióxido de carbono e monóxido de carbono, tal como apresentado nas Equações 4.8 e 4.9 [29]. A taxa de decomposição do complexo de óxido é tão pequena que nenhum aumento significativo do teor de dióxido de carbono do efluente pode ser detectado por soluções diluídas de cloro.



A vida de um filtro de carbono não parece ser significativamente afetada pela eficiência reduzida devido à coadsorção de qualquer um dos sais minerais normalmente encontrados em águas naturais [29]. No entanto, as impurezas coloidais podem encurtar a vida do filtro de carbono, mesmo com retrolavagens frequentes. A situação é mais complexa quando os compostos orgânicos estão presentes na água afluyente. Os compostos mais facilmente oxidados serão oxidados pelo cloro. Por outro lado, compostos de cadeia longa ou não, facilmente oxidáveis, podem intoxicar a água de forma permanente.

A superfície do carbono pode ser reativada por lavagem cáustica ou, mais ativamente, por aquecimento em atmosfera inerte a temperaturas na ordem de 500°C a 700°C [31].

## 4.2 Carvão Ativado

O carvão ativado em seu sentido mais amplo é um termo que inclui uma vasta gama de materiais carbonosos amorfos que apresentam um elevado grau de porosidade e uma extensa área superficial interparticular. Por suas propriedades de superfície, o carvão ativado tem sido utilizado em esquemas de purificação por séculos e em indústrias químicas, desde a sua aplicação à indústria de açúcar de beterraba, no tempo de Napoleão [32].

A principal importância do carvão ativado é sobre suas propriedades de adsorção de superfície. No entanto, algumas reações específicas catalisadas pela superfície deste material são exploradas pela indústria em uma grande escala. De especial interesse para o tratamento da água, é a capacidade que a superfície do carvão ativado tem de reduzir o cloro para cloreto [32].

Sob um microscópio eletrônico, a estrutura do carvão ativado parece um pouco com fitas de papel que foram amassadas juntas, misturadas com lascas de madeira, conforme esquematizado na Figura 4.3 [32].



Figura 4.3: Superfície do carvão ativado [32].

Há um grande número de detalhes, e muitas áreas onde as superfícies planas de material como grafite correm paralelas umas às outras, separadas por apenas alguns nanômetros ou menos.

Esta estrutura de poros é o que fornece à superfície de carvões ativados condições soberbas para adsorção ocorrer, uma vez que material adsorvente pode interagir com muitas superfícies simultaneamente. Testes de comportamento de adsorção são usualmente feitos com gás nitrogênio a 77 K em alto vácuo, mas em termos diários carvão ativado é perfeitamente capaz de produzir o equivalente a estes testes, por adsorção do seu ambiente, água líquida a partir de vapor a 100°C e uma pressão de 10<sup>-4</sup> Torr.

Fisicamente, o carvão ativado se liga a outros materiais por força de van der Waals, especificamente forças de dispersão de London. O carvão ativado não se liga de maneira eficiente com determinados produtos químicos, incluindo o lítio, álcoois, glicóis, amônia, ácidos e bases fortes, metais e minerais inorgânicos, como sódio, ferro, chumbo, arsênio, flúor e ácido bórico. Carvão ativado adsorve iodo muito bem e na verdade o número de iodo, mg/g, (ASTM D28 Standard Method Test) é usado como uma indicação da área superficial total [32].

Carvão ativado pode ser usado como substrato para a aplicação de vários produtos químicos para melhorar a capacidade de adsorção para alguns compostos inorgânicos (e orgânicos problemáticos), tais como o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), amônia (NH<sub>3</sub>), formaldeído (HCOH), radio-isótopos (iodo-131) e mercúrio (Hg). A qualidade do carvão ativado (CA) depende basicamente da matéria-prima e dos processos de carbonização e ativação [32].

## **4.2.1 Carcterização de Propriedades**

### **4.2.1.1 Porosidade**

Porosidade (P) de um sólido está associada ao volume vazio (V<sub>v</sub>) que é o volume não ocupado por sólidos conforme a Equação 4.10:

$$P = \frac{V_v}{V_v + V_s} \quad (\text{Equação 4.10})$$

Onde  $V_s$  é o volume ocupado apenas pelo sólido, e  $V_s+V_v$  representa o volume total do compacto incluindo os poros [33, 34].

A porosidade total de um corpo pode ser determinada pela comparação de sua densidade (densidade bulk). A densidade ( $\rho_B$ ) é definida de acordo com a Equação 4.11:

$$\rho_B = \frac{\text{Massa da Amostra}}{\text{Volume Total (incluindo poros)}} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Medições de porosidade por alguns outros métodos que não são métodos ceramográficos, como picnometria ou flutuabilidade, são sensíveis apenas para os poros abertos e excluem os poros fechados. Assim, estes outros métodos de medição de porosidade não necessariamente concordam com as medições por técnicas ceramográficas. Entre as possíveis técnicas de medição de porosidade, intrusão de mercúrio e adsorção/dessorção de gás são as mais utilizadas.

Porosimetria de mercúrio é uma técnica que foi inicialmente introduzida por Washburn (1921) e subsequentemente aplicada por Ritter e Drake (1945), entre outros pesquisadores [35], e permite medir o volume e o tamanho dos macroporos e mesoporos de substâncias porosas no estado sólido.

A técnica é baseada na propriedade do mercúrio de se comportar como um líquido não molhante com uma grande quantidade de materiais sólidos. Graças a essa propriedade, o mercúrio penetra através dos poros abertos de uma amostra sólida sob o efeito de uma pressão crescente.

O raio do poro é inversamente proporcional à pressão aplicada de acordo com uma relação proposta por Washburn na qual alguns pressupostos devem ser levados em consideração: i) A tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato com o material sólido são constantes durante a análise; ii) A pressão de intrusão deve estar em equilíbrio; iii) Os poros são considerados como sendo de formato cilíndrico; e iv) Sólidos não estão sujeitos à deformação sob o efeito da pressão.

O cálculo da distribuição do volume de poros em função do seu raio é baseado na medida da quantidade de mercúrio que penetrou nos poros da amostra e

a pressão de equilíbrio em que a intrusão ocorreu. A determinação do tamanho dos poros, seguindo a técnica de penetração de mercúrio, é baseada no comportamento dos líquidos não molhantes em capilares.

Um líquido entrando em contato com um material sólido poroso e se comportando como um agente não molhante (ou seja, se o ângulo de contato do líquido com o material sólido for superior a  $90^\circ$ ) não pode ser espontaneamente absorvido pelos poros do sólido devido à tensão superficial. No entanto, esta resistência à penetração pode ser vencida através da aplicação de uma pressão externa. A pressão necessária depende do tamanho dos poros. A relação entre o tamanho dos poros e a pressão aplicada, assumindo que o poro é cilíndrico, é expressa pela equação de Washburn (Equação 4.12)

$$pr = -2\gamma \cos \theta \quad (\text{Equação 4.12})$$

Onde:

$r$  é o raio do poro

$\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio

$\theta$  é o ângulo de contato

$p$  é a pressão absoluta aplicada

Embora em quase todas as substâncias porosas não existam poros cilíndricos, a Equação 4.12 é geralmente usada para calcular a distribuição do tamanho dos poros a partir dos dados obtidos por porosimetria de mercúrio.

A Equação de Washburn deriva das seguintes considerações [36]:

Em um capilar contendo uma secção circular, a tensão superficial do líquido é exercida na área de contacto além de um comprimento equivalente a circunferência dos poros. Esta força,  $2\pi r\gamma$ , é perpendicular ao plano da superfície de contato.

A força que tende a empurrar o líquido para fora do capilar é:

$$-2\pi r \gamma \cos \theta \quad (\text{Equação 4.13})$$

Contra essa força, a pressão externa aplicada sobre a área dentro da circunferência de contato será:

$$\pi r^2 p \quad (\text{Equação 4.14})$$

Quando o equilíbrio é atingido, as duas forças têm o mesmo valor:

$$-2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 p \quad (\text{Equação 4.15})$$

Portanto, a Equação 4.16 e a Equação 4.17 mostram que o raio do poro é inversamente proporcional à pressão aplicada:

$$r = -2\pi r \gamma \cos \theta / p \quad (\text{Equação 4.16})$$

$$-2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 p \quad (\text{Equação 4.17})$$

Considerando-se uma tensão superficial de 480 nN/m, e um ângulo de contato de 141,3 ° e supondo que todos os poros são cilíndricos, a seguinte relação é obtida:

$$r = 7500 / p \quad (\text{Equação 4.18})$$

Onde:

$r$  é o raio do poro expresso em nanômetros (nm)

$p$  é a pressão absoluta aplicada expressa em kg/cm<sup>2</sup>

Para poros de forma irregular, a relação entre a secção dos poros (referida à pressão aplicada) e à circunferência dos poros (referida à tensão superficial) não é proporcional ao raio e depende da forma dos poros. Neste caso a Equação 4.18 terá como resultado valores mais baixos de raios dos poros.

O ângulo de contato depende da natureza da amostra e, portanto, pode ser considerado apenas como um valor médio. A tensão superficial é variável em função da temperatura. A uma temperatura de 25°C, a tensão superficial é 482,2 dina/cm,

enquanto a 50°C é 472 dina/cm.

#### **4.2.1.2 Densidade**

A densidade é uma propriedade física da matéria que descreve o grau de compactação de uma substância - em outras palavras, quão próximos uns dos outros os átomos de um elemento ou moléculas de um composto estão. Quanto mais próximas estiverem as partículas individuais de uma substância, mais densa a substância é. Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes densidades, as medições de densidade são um instrumento útil para a identificação de substâncias.

A densidade é uma propriedade intensiva da matéria que é definida como a razão entre a massa de um objeto e seu volume. Massa é a quantidade de matéria contida em um objeto e é comumente expressa em gramas (g). Volume é a quantidade de espaço ocupado por uma quantidade de matéria e é normalmente expressa em centímetros cúbicos (cm<sup>3</sup>) ou em mililitros (mL), (1mL = 1cm<sup>3</sup>). Portanto, as unidades comuns usadas para expressar a densidade são gramas por mililitro (g/ml) e gramas por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) [37].

#### **4.2.2 Matérias-prima**

Qualquer material orgânico de baixo custo e com baixo teor de inorgânicos pode ser usado como matéria-prima para a produção de carvão ativado. A estrutura da matéria-prima influencia a porosidade e a resistência da estrutura do carvão ativado [38].

As aplicações previstas para este material são, portanto, dependentes das características da matéria-prima, como densidade, concentração de material volátil, quantidade de inorgânicos e grafitação ou não grafitação do carbono, por exemplo [38].

A quantidade de material inorgânico deve ser a menor possível, para evitar a formação de grandes quantidades de cinzas. O aumento da quantidade de cinzas ocorre especialmente após a ativação [38].

As características do carvão ativado influenciadas pela quantidade de compostos voláteis e densidade da matéria-prima são, respectivamente, a estrutura porosa e a textura. Altas densidades contribuem para maior resistência estrutural do carbono [38]. Um material de baixa densidade que tem também uma alta concentração de compostos voláteis em sua estrutura confere ao carvão ativado um grande volume de poros e também baixa densidade [38].

#### 4.2.3 Processo de Carbonização

Carvões ativados têm uma estrutura microcristalina que começa a ser construída durante o processo de carbonização. É uma etapa de preparação do material na qual se removem componentes voláteis e gases leves ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior [39]. No entanto, a estrutura microcristalina do carvão ativado difere da estrutura do grafite com relação ao espaçamento interlamelar - 0,335 nm para o grafite e entre 0,34 e 0,35 nm para o carvão ativado. A orientação das camadas microcristalinas também é diferente, sendo menos ordenada em carvões ativados. Esta estrutura também pode ser chamada turboestática [40]. A Figura 4.4 [40] apresenta esquematicamente uma comparação entre ambos, grafite e estruturas turboestáticas. Esta desordem nas camadas microcristalinas é causada pela presença de heteroátomos como oxigênio e hidrogênio, e por defeitos, como sítios de vacâncias no carvão ativado. A Equação 4.19 propõe uma reação entre o oxigênio e o carbono que incorpora o heteroátomo à superfície do carvão.

Os carvões não grafitizados - como, por exemplo, os obtidos a partir de cloreto de polivinilideno - desenvolvem, durante a carbonização, uma forte ligação cruzada entre os cristalitos vizinhos aleatoriamente orientados, resultando na formação de uma massa rígida imóvel. Os carvões obtidos são duros e mostram uma estrutura de microporos bem desenvolvida que é preservada mesmo durante o tratamento subsequente a elevadas temperaturas [40].

Normalmente, a matéria-prima é aquecida a temperaturas em torno de  $800^\circ\text{C}$  em uma atmosfera de gás inerte. Durante o tratamento térmico, os pontos críticos



são: (a) taxa de aquecimento, (b) a temperatura final, (c) tempo de patamar à temperatura final, (d) natureza e estado físico da matéria-prima [40]. A carbonização envolve duas etapas importantes. O período de amolecimento, que determina a estrutura do carvão. Após o período de retração, controlado pela temperatura e pela taxa de aquecimento [40].

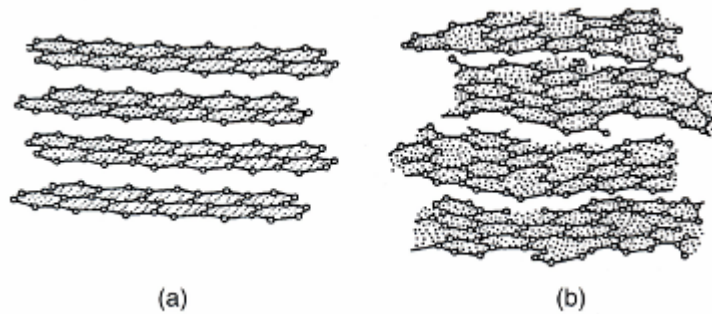
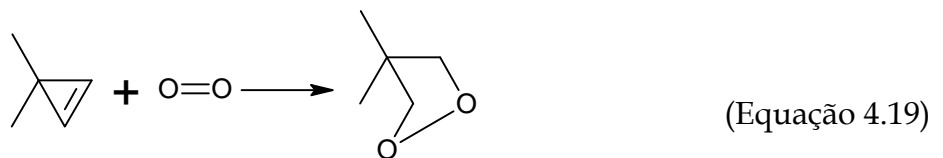


Figura 4.4: Comparação tri dimensional da estrutura do (a) grafite e (b) estrutura turboestática [40].



#### 4.2.4 Processo de Ativação

A ativação da superfície do carbono pode ser feita utilizando, preferencialmente, um dos dois processos seguintes [40]:

i) Reativação física: o precursor é desenvolvido em carvões ativados utilizando gases. A matéria-prima ou material carbonizado é exposto a atmosferas oxidantes (dióxido de carbono, oxigênio ou vapor) a temperaturas acima de 250°C, geralmente na faixa de temperatura de 600 a 900°C.

ii) Ativação química: impregnação com produtos químicos, tais como ácidos como o ácido fosfórico, bases como o hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou

sais como cloreto de zinco, seguido por carbonização a temperaturas na faixa de 450 a 900°C. Acredita-se que as etapas de carbonização e ativação se processam simultaneamente na ativação química. Esta técnica pode ser problemática em alguns casos porque, por exemplo, resíduos de zinco podem permanecer no produto final. No entanto, a ativação química é preferível em relação a ativação física, devido à temperatura mais baixa e menor tempo necessário para ativar o material [41-80].

#### 4.2.5 Estrutura Porosa da Superfície do Carvão Ativado

A estrutura porosa formada durante o processo de carbonização é desenvolvida durante o processo de ativação, quando ocorre a remoção de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos presentes entre os cristais elementares que possam obstruir os poros. O processo de ativação aumenta o volume e o diâmetro dos poros. A ativação também remove carbonos desorganizados, expondo os cristalitos para o desenvolvimento de uma estrutura microporosa. Em uma última fase da reação, o alargamento dos poros existentes e a formação de poros grandes por combustão completa das paredes entre os poros adjacentes também ocorre.

Carvões ativados são constituídos por poros a partir de menos de um nanômetro a vários milhares de nanômetros. A classificação dos poros em um carvão ativado é baseada na distância entre as paredes de um poro em forma de fenda ( $w$ ), ou o raio de um poro cilíndrico. Os poros são divididos em três grupos: os microporos, os mesoporos (ou poros de transição) e macroporos. O último tipo não é de grande importância para a adsorção [40].

Microporos têm dimensões moleculares e os raios efetivos dos poros são menores do que 2nm. A adsorção nesses poros ocorre através do preenchimento do volume, e não há condensação capilar ocorrendo. Sua área superficial específica constitui cerca de 95% da área superficial total do carvão ativado [40]. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC (1982), a estrutura dos microporos do carvão ativado pode ser subdividida em duas estruturas microporosas sobrepostas - inferior a 0,8 nm, denominados microporos primários e

entre 0,8 e 2 nm, denominados microporos secundários.

Mesoporos têm dimensões efetivas de 2 a 50 nm, e seu volume varia geralmente entre 0,1 e 0,2 cm<sup>3</sup>/g. Sua superfície não excede 5% da área superficial total do material. A estrutura porosa do carvão ativado pode ser vista na Figura 4.5 [81].

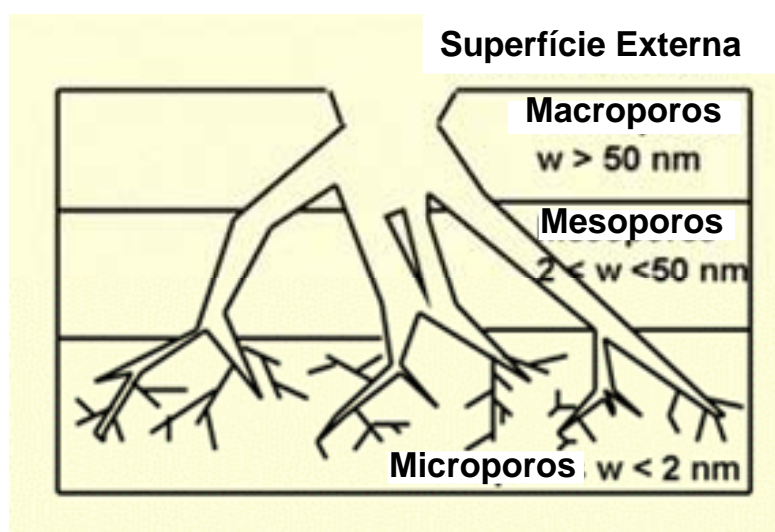


Figura 4.5: Representação esquemática da rede de poros de um carbono adsorvente [81].

#### 4.2.6 Estrutura Química da Superfície do Carbono

A estrutura cristalina do carvão ativado tem uma influência considerável sobre a sua reatividade química. No entanto, a reatividade química nos sítios de planos basais é consideravelmente menor do que nos sítios de contorno ou em posições de defeito. Consequentemente carbonos altamente grafitizados com uma superfície homogênea constituída essencialmente de planos basais são menos reativos que os carbonos amorfos [82].

Carvões ativados estão quase sempre associados a quantidades apreciáveis de oxigênio e hidrogênio. Além disso, estes podem ser associados com átomos de nitrogênio, enxofre e halogênios. Estes heteroátomos são derivados da matéria-prima e tornam-se parte da estrutura química como resultado de uma carbonização imperfeita, ou tornam-se quimicamente ligados à superfície durante a ativação ou processos subsequentes, o que prova também que os carvões ativados podem

adsorver várias espécies catiônicas [82].

Grupos de carbono-oxigênio são os grupos superficiais mais importantes que influenciam as características da superfície tais como molhabilidade, polaridade e acidez, e as propriedades físico-químicas, tais como propriedade catalítica, elétrica e reatividade química [82].

Um considerável empenho tem sido direcionado para identificar e avaliar os grupos superficiais de carbono-oxigênio (ou grupos funcionais) utilizando várias técnicas físicas, químicas e físico-químicas, que incluem dessorção da camada de óxido, neutralização com álcalis, potenciometria, titulações termométricas e radiométricas e métodos espectroscópicos, como espectroscopia de infravermelho e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Estes estudos revelaram a existência de vários grupos, os mais importantes sendo carboxilas, lactonas, fenóis, quinonas e hidroquinonas [82]. A Figura 4.6 mostra um modelo de um fragmento de uma superfície de carvão ativado oxidada [82].

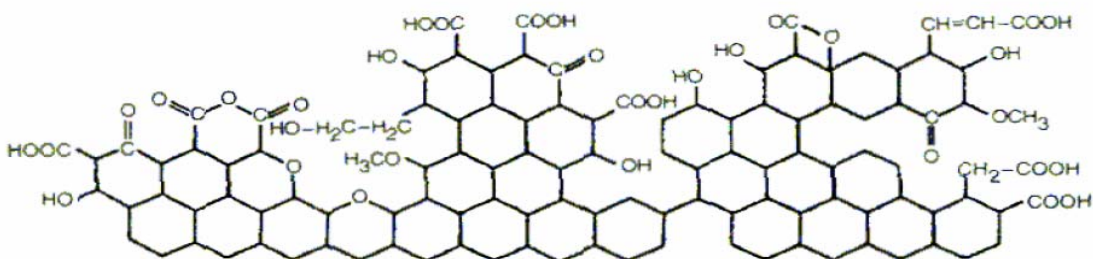


Figura 4.6: Modelo de um fragmento da superfície oxidada do carvão ativado [82].

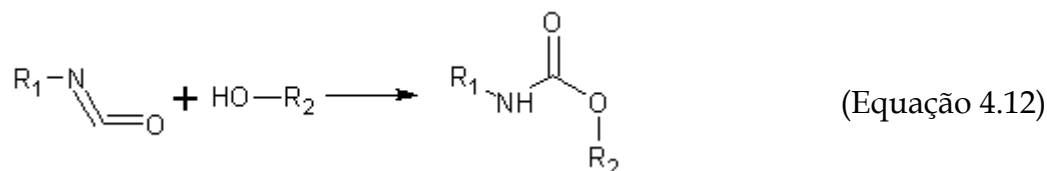
### 4.3 Agente Ligante

Neste trabalho, para a produção de filtros de carvão ativado, foram empregados agentes ligantes na massa carbonosa. Estes "agentes ligantes" são polímeros termorrígidos, ou ligantes permanentes, que são adicionados para dar as propriedades mecânicas ao produto final ligando as partículas de carvão ativado. Filmes curados de poliuretano e poliacrilato geralmente são materiais inertes e atóxicos. No entanto, dispersões, monômeros ou copolímeros destes materiais

podem apresentar diferentes características toxicológicas e ambientais.

#### 4.3.1 Poliuretano

A reação de um isocianato com um álcool resulta na formação de um uretano, como mostrado na Equação 4.12 [83].



O nome poliuretano é derivado do carbamato de etila, conhecido como uretano. Poliuretanos são normalmente produzidos pela reação de um isocianato poli funcional com um macro glicol - polioliol - ou outros reagentes contendo dois ou mais grupos reativos com isocianatos.

Estes polímeros apresentam uma grande variedade de propriedades: macio a rígido, plástico, elástico ou termofixo, compacto ou espuma. As propriedades podem ser adaptadas para preencher totalmente os requisitos de diferentes aplicações, como a espuma flexível de estofados, camada externa semi-rígida integral de peças automotivas, revestimentos flexíveis para a indústria têxtil e de couro, elastômeros termoplásticos, revestimentos rígidos de alta performance para uma diversidade de substratos e necessidades, fibras elásticas e adesivos [84].

Além da estrutura primária (composição química, comprimento da cadeia, rigidez da cadeia, grau de ramificação ou reticulação), a morfologia dos poliuretanos é determinada com um alto grau pelas forças intermoleculares potenciais. Estas forças intermoleculares são dependentes da estrutura do segmento do poliuretano [84].

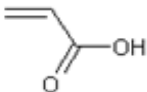
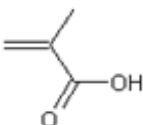
#### 4.3.2 Poli (metil metacrilato)

Quase todos os polímeros acrílicos produzidos comercialmente contém ácido acrílico e/ou ácido metacrílico em algum nível. O conteúdo de monômeros de ácido varia de menos de 5% em peso a 100% em peso - em homopolímeros solúveis em

água. Entre estes extremos, a inclusão de uma grande variedade de comonômeros resulta em copolímeros sendo solúveis em água, solúveis apenas em suas formas neutralizadas, ou como géis inchados - se ligações cruzadas estão presentes [85].

Ácido acrílico e ácido metacrílico são produtos da oxidação seletiva de propileno e isobutileno, respectivamente. Mesmo sendo pequena, a diferença estrutural entre os dois ácidos afeta marcadamente a cinética de polimerização e copolimerização, e as características dos polímeros obtidos [85]. A estrutura do ácido acrílico e metacrílico, junto com suas diferentes propriedades, são apresentados na Tabela 4.1 [85].

Tabela 4.1: Propriedades físicas do ácido acrílico e metacrílico [85].

Propriedade	Ácido acrílico	Ácido metacrílico
Peso molecular	72,06	86,10
Ponto de fusão, °C	13,5	14,0
Ponto de ebulição, 101kPa, °C	141,0	159-163
Pressão de vapor, 25°C, kPa <sup>a</sup>	0,57	0,13
Densidade, 25°C, g/mL	1,045	1,015
Calor de vaporização, J/g <sup>b</sup>	435	418
Calor de polimerização, kJ/g <sup>b</sup>	1,08	0,657
Calor de polimerização, kJ/mol <sup>b</sup>	76,99	56,32
Cap. de aquecimento, 25°C, J <sup>b</sup> /(g.°C)	2,1	2,1
Índice de refração $n_D$	1,4185	1,4288
Viscosidade, 25°C, mN/m	1,25	1,3
Pto de inflamação, tag closed cup, °C	50	67
Pto de inflam, Cleveland open cup, °C	68	77
Tensão superficial, 25°C, dyn/cm	–	26,5
Solubilidade em água	Miscível	Miscível
Temperatura de autoignição, °C	412	400
Constantes de dissociação ( $10^{-5}$ )	5,5	2,2
Fórmula estrutural		

As principais diferenças entre as propriedades físicas dos dois monômeros de ácido - que conta com as reações de polimerização e propriedades dos polímeros - são o maior ponto de ebulição do ácido metacrílico e maior calor de polimerização do ácido acrílico [85].

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Carvão ativado

Para a confecção dos filtros foram utilizados dois carvões ativados, um com uma granulometria mais grosseira (denominado de KEC#30-60) e outro com uma granulometria mais fina (denominado KEC#100-325). Ambos os carvões utilizados foram caracterizados pela sua distribuição granulométrica, morfologia por microscopia eletrônica de varredura e capacidade de remoção de cloro em condições estáticas.

##### 5.1.1.1 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida a partir da polarização de espalhamento diferencial de intensidade (PIDS) medida usando o instrumento Beckman Coulter LS 230. Este instrumento é adequado para a determinação de diâmetros de partículas entre 0,04 e 2000  $\mu\text{m}$  dentro de um tempo de medição de cerca de 90 segundos. Para a medição da distribuição de tamanho de partículas de carvão ativado, 0,1 g de pó de carvão ativado foi dispersa em 9,9g de água, e essa suspensão foi, então, injetada no equipamento. A Tabela 5.1 apresenta a distribuição de tamanho de partículas para KEC#30-60 e KEC#100-325.

Tabela 5.1: Distribuição de tamanho de partículas para KEC#30-60 e KEC#100-325.

Distribuição de Tamanho de Partículas	KEC#100-325 Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )	KEC#30-60 Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )
$d_{10}$	34,25	163
$d_{25}$	60,2	301
$d_{50}$	97,75	408
$d_{75}$	137,0	519
$d_{90}$	177,5	632

O tamanho médio de partícula do KEC#100-325 é 97,75  $\mu\text{m}$ , e para KEC#30-60, o tamanho médio de partícula é 408  $\mu\text{m}$ . As respectivas curvas acumulativas de distribuição são apresentadas na Figura 5.1. Os resultados indicam que a inclinação das curvas é muito similar e que a diferença de tamanhos de partículas entre os dois materiais se mantém em cerca de 4 vezes.

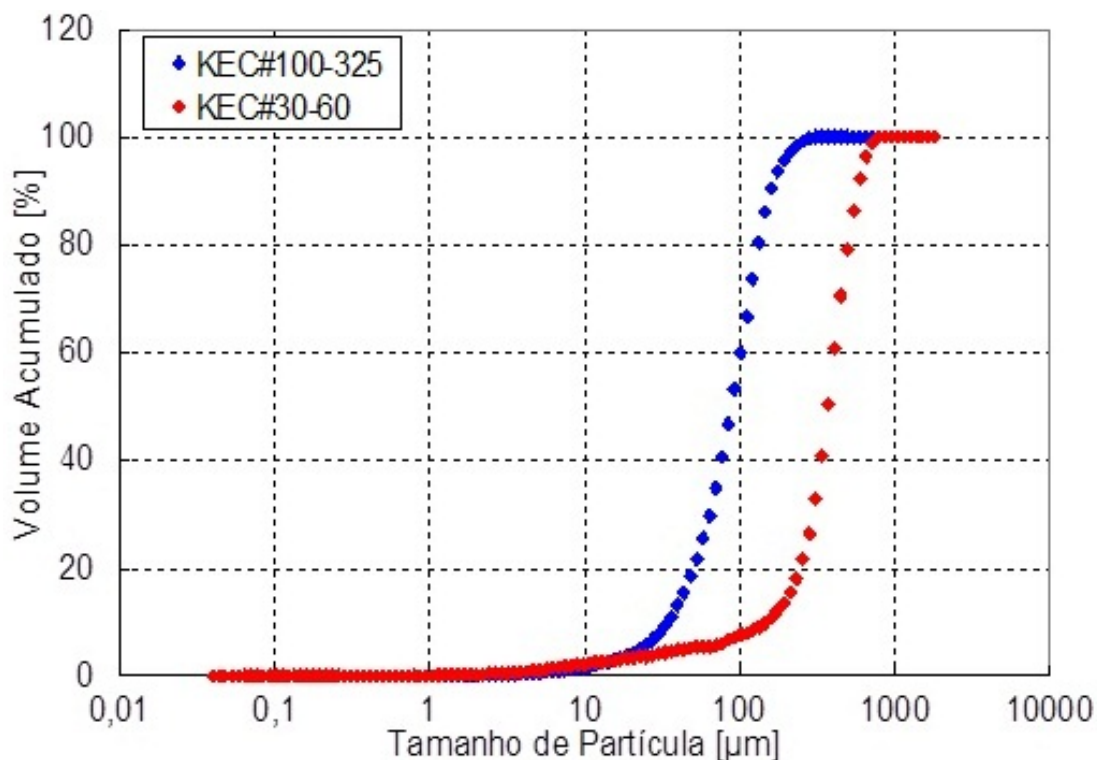


Figura 5.1: Distribuição de tamanho de partículas para KEC#30-60 e KEC#100-325.

#### 5.1.1.2 Morfologia

Para a análise por MEV, as amostras de carvão ativado foram colocadas em um porta-amostra de alumínio utilizando uma cera resistente para MEV. Não houve necessidade de recobrir as amostras, pois o carvão ativado é um material eletricamente condutor. O equipamento utilizado foi um Tescan VEGA Plus TS 5136 MM (3nm de resolução nominal a 30 kV, resolução realista de 100nm).

A Figura 5.2 apresenta as imagens obtidas da morfologia das partículas KEC#30-60 e KEC#100-325. Pode-se notar a irregularidade dos grãos para ambos carvões ativados, tanto com relação a forma quanto com relação ao tamanho dos



grãos. No KEC#30-60, nota-se a presença de porosidade nos grãos.

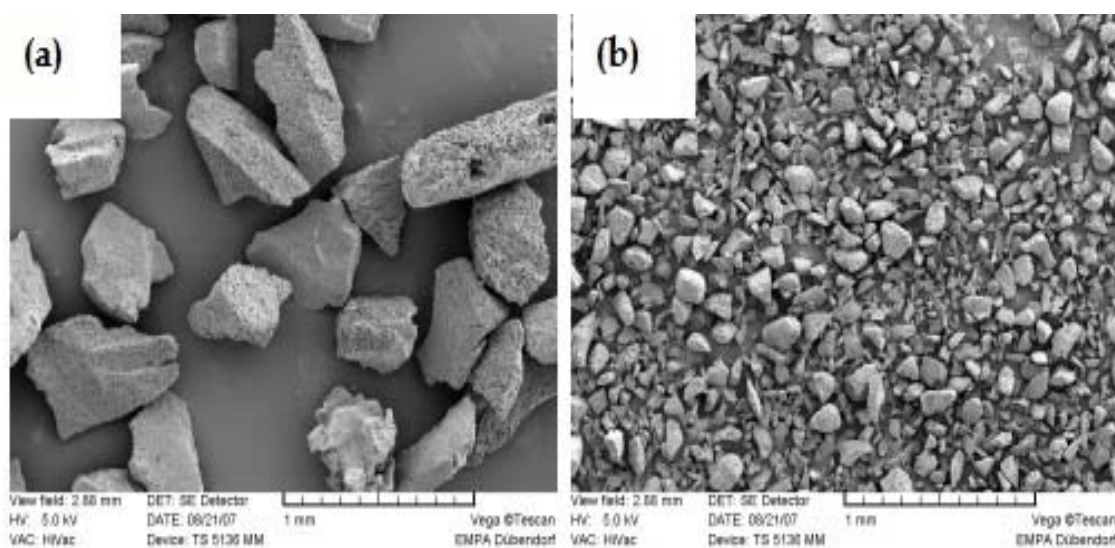


Figura 5.2: Imagem de MEV para (a) KEC#30-60 e (b) KEC#100-325

### 5.1.1.3 Capacidade de Remoção de Cloro

Para a medição estática de remoção de cloro uma solução aquosa de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  com concentração de 1,5 ppm foi preparada. Em um sistema fechado 1 grama de pó de carvão ativado foi submetido ao vácuo com uma pressão abaixo de 1Mbar. A este sistema foram adicionados 400 ml da solução de hipoclorito de 1,5 ppm. O vácuo foi então liberado e os pós de carvão ativado de granulometria grosseira (KEC#30-60) e de granulometria fina (KEC#100-325) foram mantidos, separadamente, em suspensão nesta solução com agitação mecânica por diferentes intervalos de tempo: 1,0; 2,5; 5,0; 10 e 20 minutos.

A concentração de cloro na solução após este tratamento foi medida por um fotômetro HI 93711, da HANNA Instruments AG em cada intervalo de tempo. Os resultados do teste estático de remoção de cloro podem ser vistos na Figura 5.3.

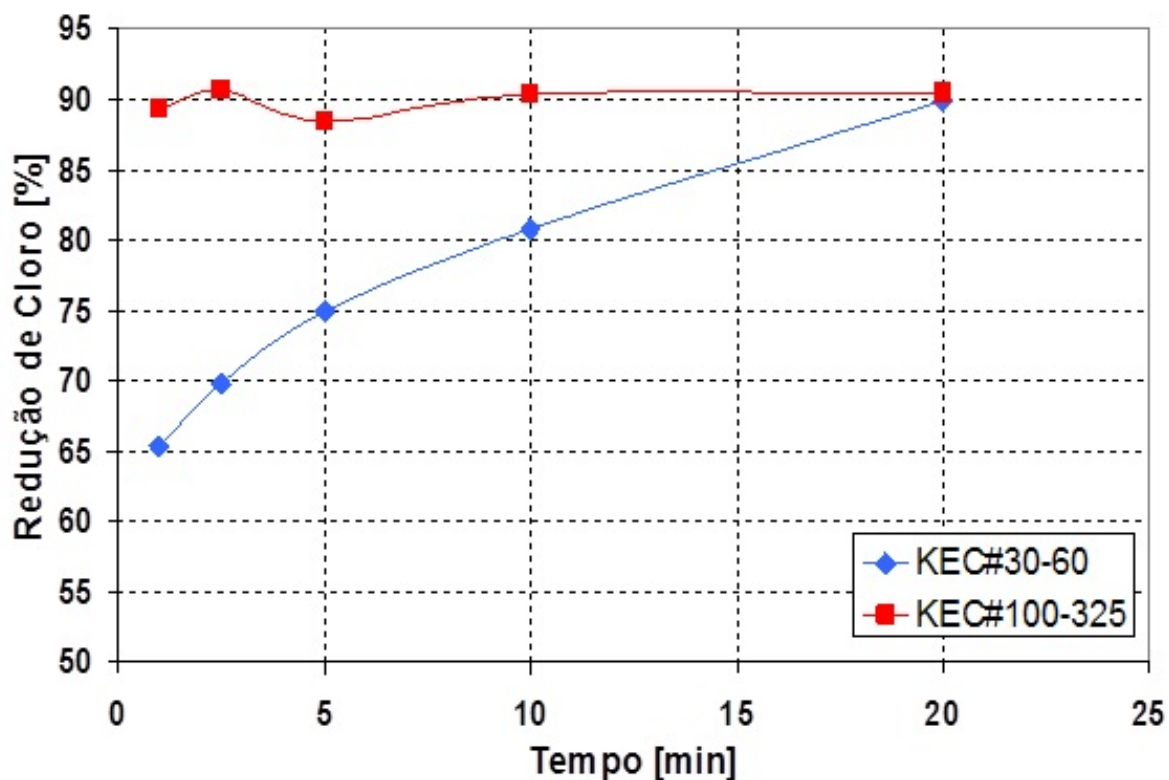


Figura 5.3: Remoção de cloro apresentada para KEC#30-60 e KEC#100-325 durante o teste estático.

O resultado dos testes estáticos de remoção de cloro mostra que KEC#100-325 reduz o cloro desde o início, enquanto que KEC#30-60 necessita de algum tempo para atingir o equilíbrio da absorção de cloro. Este comportamento pode ser explicado devido à diferença de tamanho de grão entre KEC#100-325 e KEC#30-60 como previamente mostrado na Figura 5.1, uma vez que o carvão ativado com menor tamanho de grão possui uma área superficial maior que o carvão ativado com maior tamanho de grão, podendo assim o cloro interagir mais rapidamente, levando a uma maior eficiência logo no início.

### 5.1.2 Agente ligante

Como agentes ligantes, foram empregadas quatro dispersões poliméricas termofixas diferentes, fornecidas por Bezema AG, Alemanha, e comercialmente apresentadas como Tubicoat®PUH (dispersão de poliuretano rígido), Tubicoat®PUS (dispersão de poliuretano macio), Tubicoat®HS64 New (dispersão de poliacrilato

duro) e Tubicoat®A19 (dispersão de poliacrilato macio). Neste trabalho, foram denominadas respectivamente PUH, PUS, H64 e A19.

Os agentes ligantes foram caracterizados quanto a sua viscosidade e distribuição de tamanho de partícula.

### 5.1.2.1 Viscosidade

Os agentes ligantes foram caracterizados pela sua viscosidade, sob diferentes taxas de cisalhamento, aplicadas para as dispersões aquosas com 40% em peso no equipamento VT100 Viscotherm, Physica ®, sempre a 25°C utilizando 10 ml de material para o recipiente Z2.

As dispersões PUS, HS64 e A19 são fornecidas em uma concentração de 50% em peso. Já que a concentração do PUH é 40% em peso, houve a necessidade das outras suspensões serem diluídas para a análise. A Figura 5.4 apresenta o comportamento reológico das dispersões investigadas.

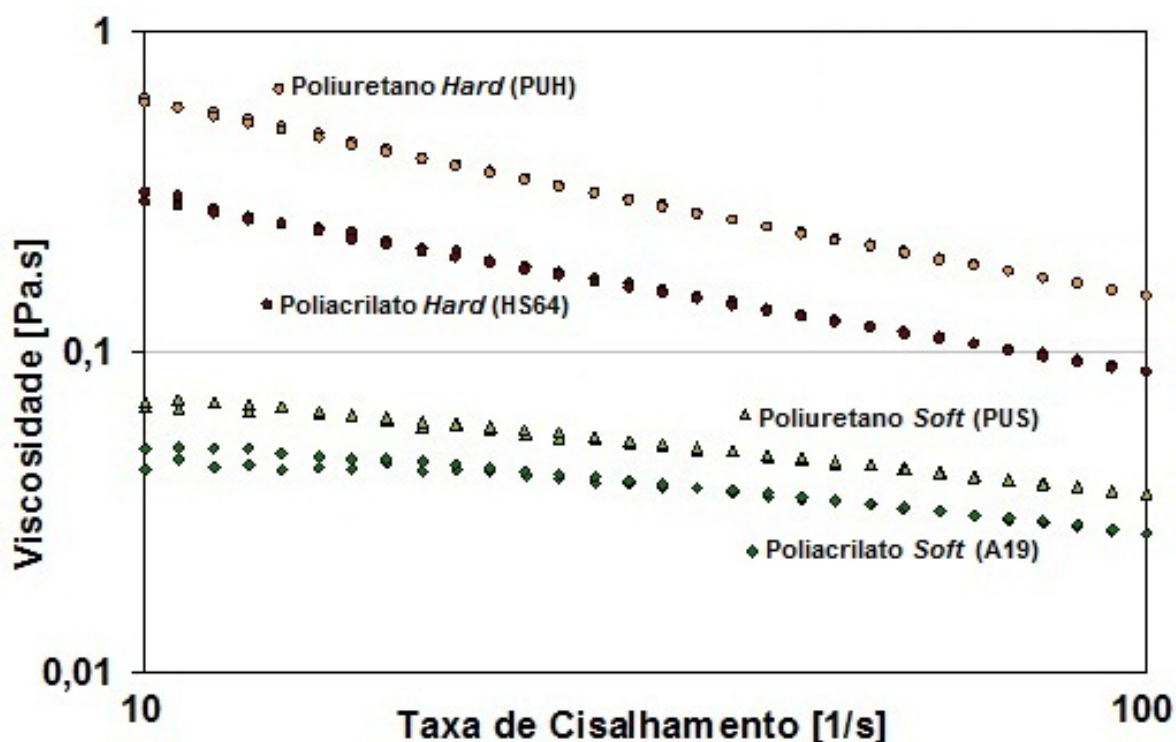


Figura 5.4: Comportamento reológico das dispersões investigadas sob várias taxas de cisalhamento.

Pelas curvas apresentadas na Figura 5.4, pode se observar a tendência dos materiais do tipo *Hard* de apresentar viscosidade maior quando comparados com aqueles apresentados pelas dispersões poliméricas do tipo *Soft*, devido ao maior peso molecular apresentado pelos primeiros. A dispersão mais viscosa é PUH, seguido por HS64, PUS e então A19.

Todas as dispersões apresentam um comportamento pseudoplástico, diminuindo sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

#### 5.1.2.2 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição de tamanho de partícula em suspensão foi obtida a partir da polarização de espalhamento diferencial de intensidade (PIDS) medida usando o instrumento Beckman Coulter LS 230. O resultado da distribuição granulométrica para PUH, PUS, A19 e HS64 é apresentado na Tabela 5.2. A curva acumulada de distribuição de partículas pode ser vista na Figura 5.5.

Tabela 5.2: Distribuição granulométrica para PUH, PUS, A19 e HS64.

Distribuição do Tamanho de Partículas	PUH d (µm)	PUS d (µm)	A19 d (µm)	HS64 d (µm)
<b>d<sub>10</sub></b>	0,12	0,11	0,13	0,11
<b>d<sub>25</sub></b>	0,15	0,14	0,15	0,12
<b>d<sub>50</sub></b>	0,18	0,17	0,16	0,14
<b>d<sub>75</sub></b>	0,20	0,21	0,18	0,15
<b>d<sub>90</sub></b>	0,24	0,25	0,20	0,17

O tamanho médio de partícula é muito semelhante para todas as dispersões poliméricas. Não se observa correlação entre viscosidade e tamanho médio de partícula.

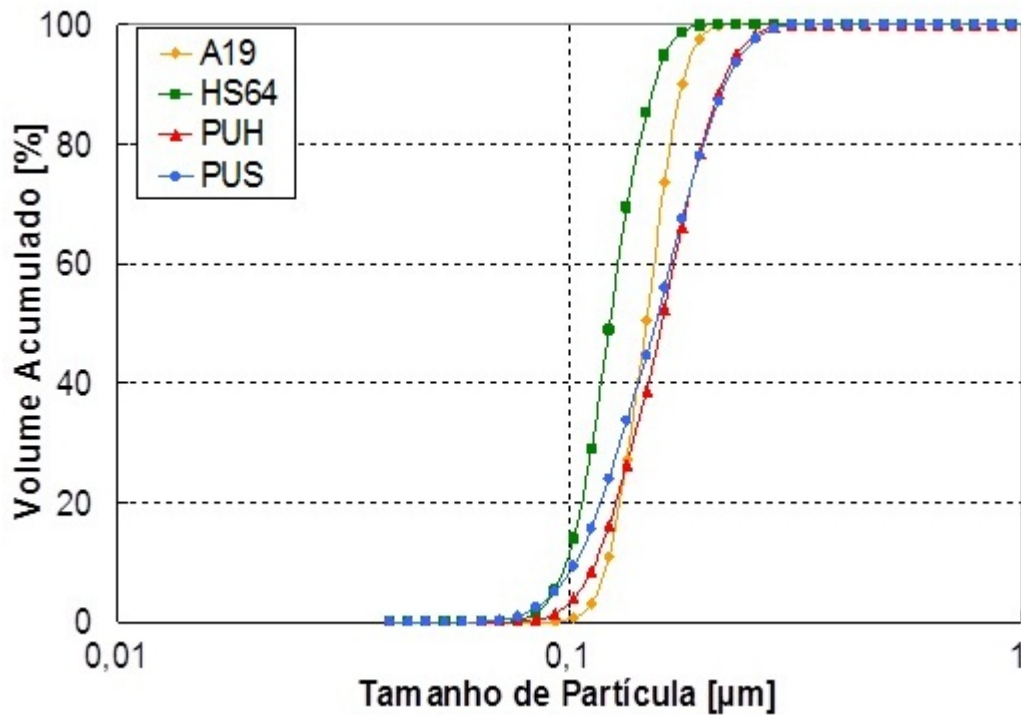


Figura 5.5: Distribuição do tamanho de partículas das dispersões investigadas.

Na Figura 5.5 é possível ver uma diferente distribuição de tamanhos de partículas entre as dispersões através da mudança da inclinação das curvas da distribuição de tamanho de partículas. HS64 tem uma distribuição de tamanho de partículas baixa e, HS64 e A19 mostram um declive, isto é, uma estreita distribuição de tamanho de partículas.

As diferenças observadas entre as distribuições de tamanho de partículas são muito pequenas entre as diferentes dispersões. A diferença entre o  $d_{50}$  das dispersões não é superior a  $0,04\mu\text{m}$ . No entanto, para todas as dispersões investigadas, o  $d_{50}$  é mais do que 500 vezes menor que o  $d_{50}$  do carvão ativado KEC#100-325 e mais de 2000 vezes menor que o  $d_{50}$  do carvão ativado KEC#30-60.

## 5.2 Produção dos Filtros de Carvão Ativado

A produção dos filtros de carvão ativado está esquematizada no fluxograma da Figura 5.6.

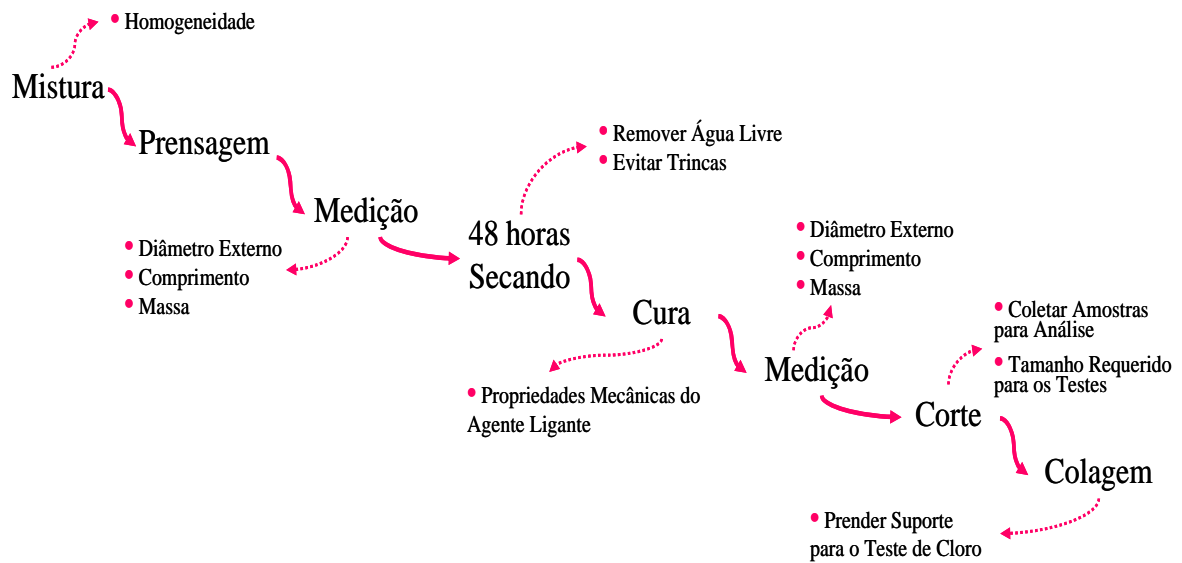


Figura 5.6: Processo de produção dos filtros de carvão ativado.

As formulações investigadas de carvão ativado, água e agentes ligantes são apresentadas na Tabela 5.3, onde FG na nomenclatura indica o carvão ativado KEC#100-325 (grão fino), sendo as outras formulações com o carvão mais grosseiro (KEC#30-60).

Tabela 5.3 Formulações investigadas na produção de filtros de carvão ativado.

Nome da Amostra	Dispersão Polimérica (g)	Água (g)	Tipo de Carvão Ativado (20g)
I1	17,14	2,5	KEC#30-60
I1FG	17,14	2,5	KEC#100-325
I2	7,06	5,03	KEC#30-60
I2FG	7,06	5,03	KEC#100-325
I3	3,53	7,03	KEC#30-60

Na formulação das matérias-primas, inicialmente, o carvão ativado e água foram misturadas manualmente até formarem uma solução homogênea. O ligante foi adicionado à mistura, a qual foi novamente homogeneizada manualmente. Assim que uma homogeneidade visual foi obtida, a massa foi processada por prensagem.

Procurou-se realizar a prensagem logo após a mistura para evitar que esta se tornasse pastosa e pegajosa, o que dificultaria o processo de prensagem.

A mistura foi colocada lentamente na matriz (Figura 5.7a) com uma espátula. Os filtros foram produzidos na forma cilíndrica, com um diâmetro externo entre 25mm a 45mm, diâmetro interno entre 8mm a 10mm, e comprimento entre 70mm a 270mm.

Após o preenchimento da matriz, a mistura foi colocada no sistema de prensagem (Figura 5.7b). A válvula do óleo hidráulico foi fechada e a pressão (variada em 5, 10, 20 e 30 kN) foi aplicada manualmente pelo bombeamento da alavanca até a pressão desejada permanecer estável. Após, a pressão foi liberada e a amostra removida da matriz. A prensa utilizada foi uma uniaxial (PW20, Paulo Otto Weber Maschinen-Aparatbau GmbH, Alemanha (Figura 5.7c).

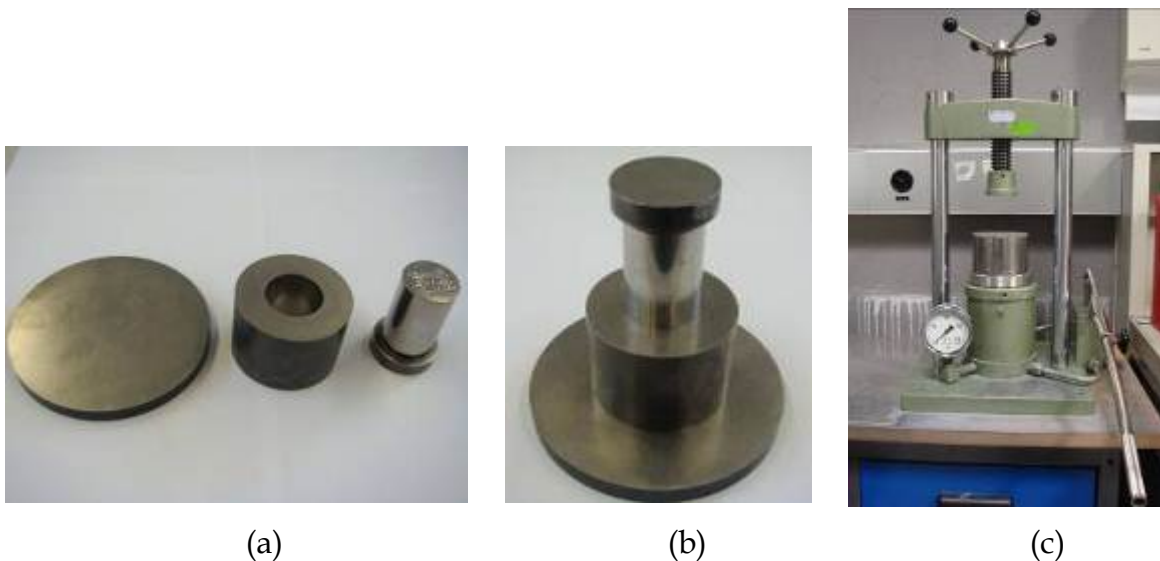


Figura 5.7: Sistema de prensagem: matriz (a e b); prensa uniaxial (c).

As amostras foram secas por 48 horas ao ar, para remover a água livre e evitar trincas no processo de cura por tratamento térmico em um forno pré-aquecido a 150°C, por 15 minutos (conforme especificações do fornecedor).

Para os testes de remoção de cloro, as amostras foram cortadas com 30 mm

de comprimento e um orifício de 9,8 mm de diâmetro foi perfurado no centro da amostra. Em um último passo as amostras foram fechadas em cima e embaixo com uma tampa plástica por Katadyn AG, Suíça (Figura 5.8).



Figura 5.8: Amostra pronta para os testes de remoção de cloro.

### 5.3 Caracterização dos Filtros

#### 5.3.1 Testes de Remoção de Cloro

A capacidade de remoção de cloro das amostras foi medida por meio de um teste dinâmico na empresa Katadyn AG, Suíça. Uma amostra conectada ao suporte (Figura 5.9a) é molhada por 2 minutos com água deionizada passando pelo sistema de filtragem (Figura 5.9b) antes do início do teste.

Uma solução inicial de  $\text{ClO}^-$  é preparada a partir de hipoclorito de sódio ( $\text{NaClO}$ ) concentrado em um recipiente selado de 50L com água deionizada. A concentração de  $\text{ClO}^-$  foi ajustada em 2 ppm. Esta solução é passada pelo sistema de filtragem com uma vazão de 37,5 L/h, durante 30 minutos. Amostras da solução filtrada (150mL) foram coletadas em 1, 5, 15, 25 e 30 minutos, assim como uma amostra de solução de  $\text{ClO}^-$  não filtrada após 35 minutos. Tal solução é coletada para verificar se houve perda de cloro da solução inicial para o ambiente durante a



realização dos testes, e com isto construir uma curva da concentração inicial da solução em cada tempo de coleta da solução filtrada, a fim de minimizar os erros no cálculo da remoção de cloro.

Nas medições de longa duração, a solução passou pelo sistema de filtro com diferentes taxas de vazão de 37,5 L/h, 50 L/h e 75 L/h (elemento filtrante diferente é testado com cada vazão), durante mais de 6 horas. Amostras das soluções filtradas foram coletadas a cada 30 minutos, e a solução é renovada a cada hora quando uma vazão de 37,5 L/h é usada e a cada 30 minutos, quando uma vazão de 50 L/h ou 75 L/h é usada.



Figura 5.9: Sistema de filtragem: filtro conectado ao suporte (a); vista do sistema (b).

É importante ressaltar que para manter a vazão de interesse constante, a pressão com que a solução passa através do filtro (denominada de pressão de gotejamento neste trabalho) é ajustada em uma válvula durante o ensaio e pode ser lida com o auxílio de um manômetro (Figura 5.9a). A pressão máxima suportada pelo sistema é de 4 bar. As amostras que ultrapassaram essa pressão para manter a vazão constante não foram submetidas ao ensaio.

As amostras coletadas da solução filtrada de  $\text{OCl}^-$  foram analisadas por espectroscopia de ultravioleta (UV/VIS), utilizando um Fotômetro UV-Vis UV-1602.

### 5.3.2 Porosidade

A porosidade de todas as amostras foi medida com um porosímetro de mercúrio PASCAL 440. Nas análises, foi considerada uma tensão superficial de 480 nN/m, e um ângulo de contato de 141,3° e supondo que todos os poros são cilíndricos. Foi utilizada a Equação 4.11. O ângulo de contato foi tomado como 141,3°, um valor médio, determinado para em um grande número de amostras para as quais os valores que variaram entre 125 ° e 152°. A tensão superficial é variável em função da temperatura. A uma temperatura de 25°C, a tensão superficial foi assumida a 480 dina/cm.

### 5.3.3 Densidade

Foi determinada a densidade geométrica a partir do comprimento, diâmetro externo e a massa das amostras, segundo a Equação 5.1.

$$d = \frac{m}{V} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

$m$  é a massa da amostra (g)

$V$  é volume da amostra (cm<sup>3</sup>)

Para o cilindro, foi utilizada a Equação 5.2:

$$d = \frac{4m}{\pi D^2 l} \quad (\text{Equação 5.2})$$

Foram consideradas tanto a quantidade de ligante como a quantidade de carvão ativado presentes na amostra.

Para o cálculo do efeito da quantidade de carvão ativado por centímetro cúbico em cada amostra, a massa da Equação 5.2 foi considerada a massa de carvão ativado remanescente na amostra após a cura, de acordo então com a Equação 5.3:

$$d = \frac{gCA}{V} \quad (\text{Equação 5.3})$$

Onde:

$gCA$  é a quantidade de carvão ativado na amostra após a cura (g)

$V$  é o volume da amostra após a cura ( $\text{cm}^3$ )

O diâmetro e o comprimento de todas as amostras foram medidos com um paquímetro digital e a massa com uma balança digital analítica.

#### 5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Todas as séries de filtros de carvão ativado foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando o equipamento Tescan VEGA Plus TS 5136 MM (3nm de resolução nominal a 30 kV, resolução realista de 100nm).

#### 5.3.5 Propriedades Mecânicas (Testes de Compressão)

Para os ensaios de compressão, as amostras foram cortadas em formato cilíndrico com 10 mm de comprimento e um diâmetro entre 6 e 7 mm. Pelo menos 10 corpos-de-prova foram feitos para cada força de prensagem.

Depois que o corpo-de-prova foi corretamente colocado no equipamento na posição vertical (Figura 5.10) uma pré-carga de 0,2 N foi aplicada com uma velocidade de 2 mm/min. Após a pré-carga ser atingida o teste foi realizado com uma velocidade de 10 mm/min.

O equipamento utilizado para os testes de compressão foi um Zwick/Z005 e o programa para controle do equipamento e análise dos testes foi TestXpert Standart.

Os diâmetros foram medidos para calcular a resistência a compressão. A resistência à compressão,  $\sigma$  (MPa), de cada amostra foi calculada utilizando a Equação 5.4:

$$\sigma = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2} \quad (\text{Equação 5.4})$$

Onde:

F (N) é a força de compressão máxima

d (mm) é o diâmetro do corpo de prova



Figura 5.10: Foto de um corpo-de-prova no equipamento, durante o teste de compressão.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características e propriedades dos filtros produzidos no escopo deste trabalho são a seguir avaliadas.

### 6.1 Testes de Remoção de Cloro: Curta Duração

A Figura 6.1 apresenta a variação da remoção de cloro para um filtro de composição intermediária I2 (médio valor para a relação agente ligante-água empregando carvão ativado grosso), produzido com diferentes agentes ligantes, para períodos de até 30 minutos de filtração de água contaminada com cloro. A força de prensagem dos filtros foi de 20kN, com base em pré-testes realizados, pois, para esta investigação, era necessário que nenhuma das amostras atingisse 100% de redução de cloro. Isto é necessário para poder-se observar a influência do tipo de ligante na redução de cloro, e assim escolher o que apresentasse o melhor resultado para ser utilizado na produção das demais amostras. Para cada ligante foram testadas duas amostras diferentes (1 e 2 no gráfico) para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

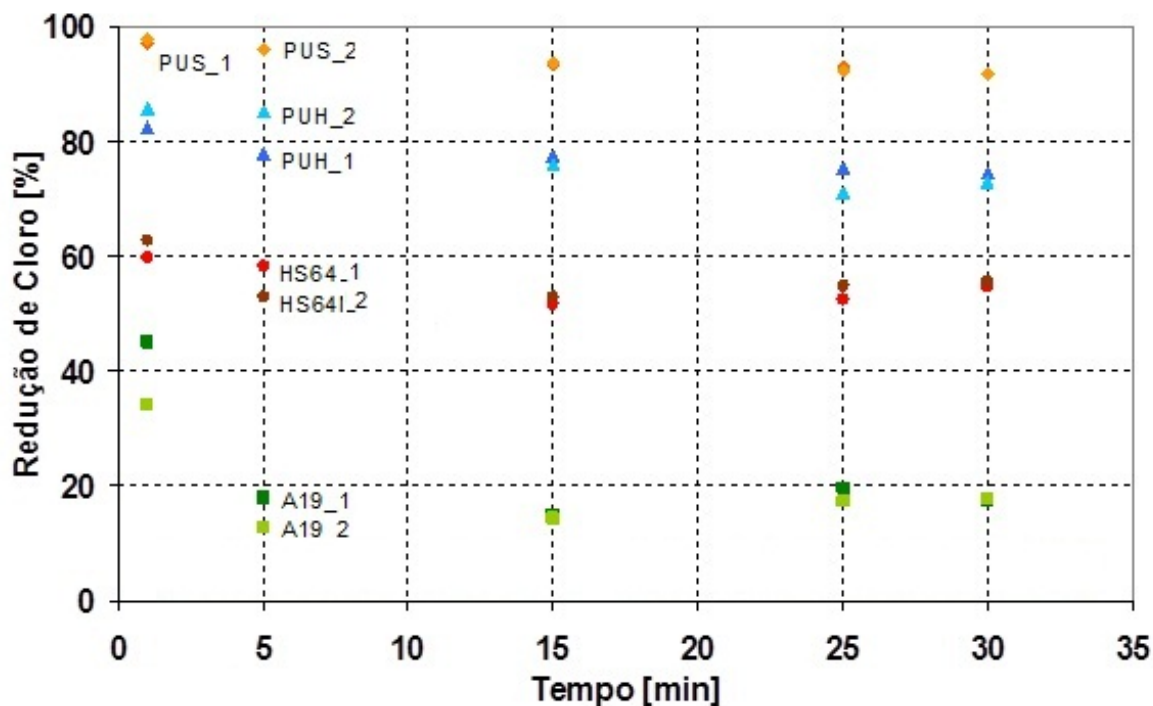


Figura 6.1: Remoção de cloro para a série I2 prensada com 20kN utilizando diferentes ligantes.

Os resultados indicam que utilizando os poliuretanos (PUH e PUS) como ligantes, a remoção de cloro é maior do que utilizando poliacrilatos (HS64 e A19). Outro ponto a ser observado é que o poliuretano *Soft* obteve uma remoção de cloro mais elevada e representativa que o poliuretano *Hard*, e que o poliacrilato *Hard* teve uma remoção de cloro mais elevada que o poliacrilato *Soft*. Provavelmente, os poliuretanos formam uma estrutura mais densa que os poliacrilatos, levando a uma maior remoção de cloro. Com base neste resultado, definiu-se o ligante Poliuretano *Soft* (PUS) para analisar a influência do teor de ligante, da densidade geométrica e dos parâmetros na remoção de cloro dos elementos filtrantes, pois foi o ligante que apresentou os melhores resultados de remoção de cloro.

### 6.1.1 Influência do Teor de Ligante

A Figura 6.2 mostra a remoção de cloro das amostras com diferente teor de ligante Poliuretano *Soft* (PUS) (I1, I2, I2FG e I3), prensadas com 5kN. Nitidamente, a composição I2FG apresentou um melhor desempenho na remoção do cloro, o que pode ser imputado à menor granulometria do carvão ativado utilizado (FG).

Também depende-se que uma menor quantidade de dispersão polimérica promove maior remoção de cloro (remoção I3>I2>I1). A Figura 6.3 quantifica esse desempenho.

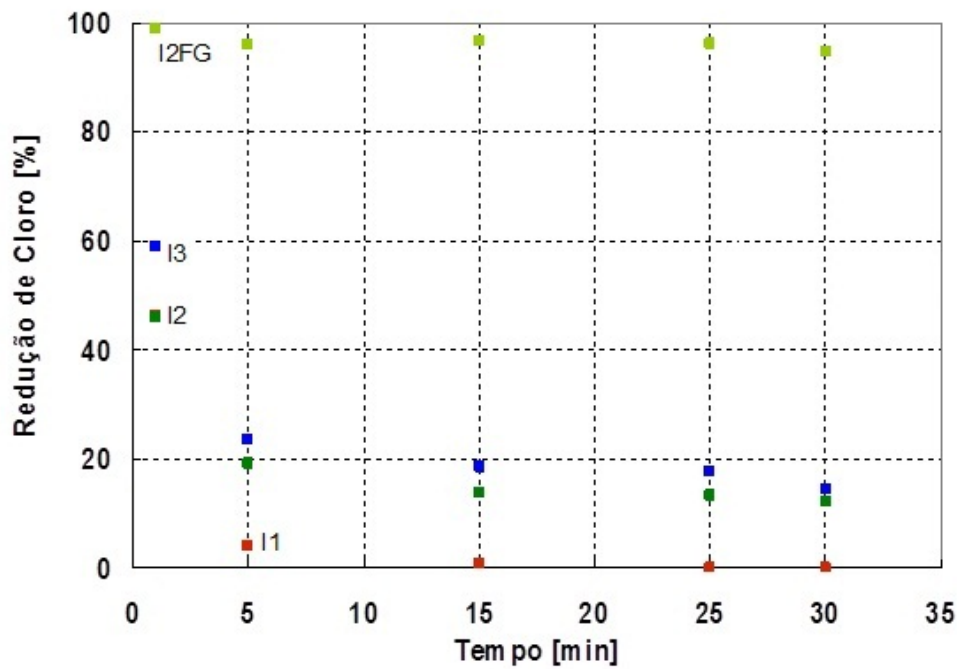


Figura 6.2: Remoção de cloro para todas as séries prensadas com 5kN em função do teor de ligante (PUS).

A Figura 6.3 mostra a relação entre a remoção de cloro e o teor de ligante para as amostras feitas com granulometria mais grosseira (KEC#30-60).

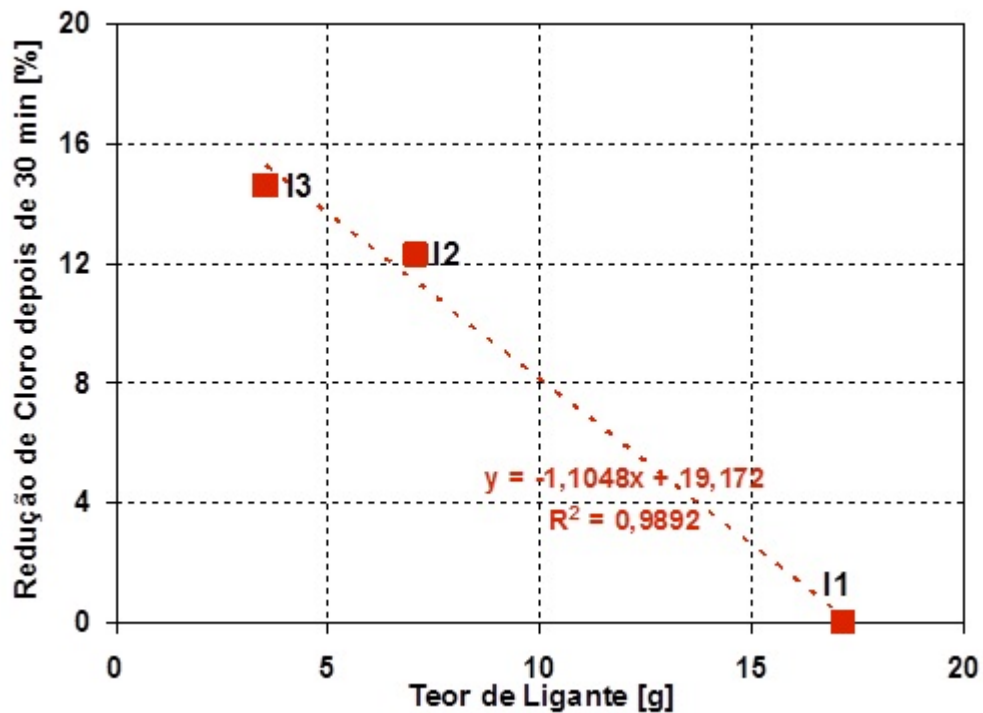


Figura 6.3: Relação entre remoção de cloro e teor de ligante (PUS) após 30 minutos de ensaio.

Assim, nas amostras feitas com carvão ativado com granulometria mais grosseira (KEC#30-60), a remoção de cloro aumenta linearmente quando o teor de ligante é reduzido.

A amostra I1FG (feita com carvão ativado de granulometria fina e com um alto teor de ligante) não pôde ser medida com o equipamento, devido ao alto teor de ligante levar a uma grande densificação da amostra, impedindo assim que a solução passe facilmente através do filtro (amostra). Isto faz com que a pressão de gotejamento através do filtro (pressão na qual a solução passa através da amostra, que é ajustada constantemente para manter a vazão do sistema em 37,5 l/h) seja superior a 4 bar (pressão máxima suportada pelo sistema). A amostra I3FG ficou com baixa resistência mecânica e quebradiça e não houve condições de manuseá-la.

### 6.1.2 Influência da Espessura de Parede

Para investigar a influência da espessura da parede dos filtros sobre a remoção de cloro, as amostras da série I3 foram prensadas com 20kN e diâmetros



internos de 8mm, 9,8 mm, 15mm e 22mm foram perfurados após a cura no interior dos elementos prensados. Os resultados são apresentados na Figura 6.4.

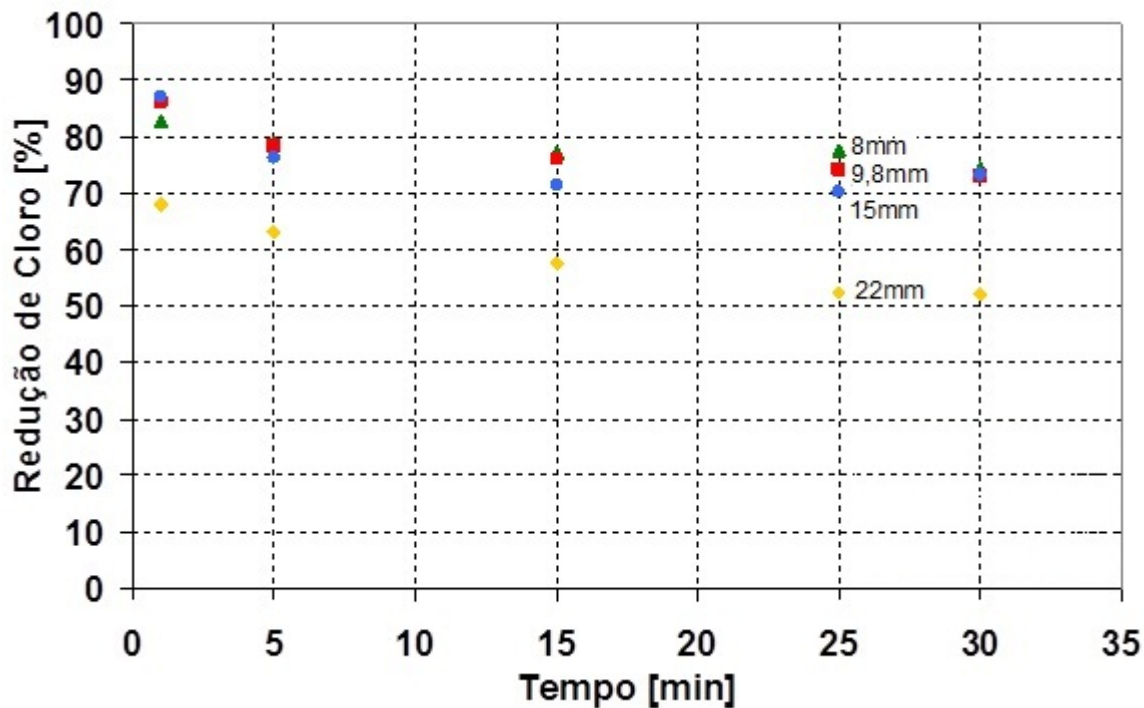


Figura 6.4: Remoção de cloro da série I3 prensada com 20kN e com diferentes espessuras de parede.

A Figura 6.4 indica que aumentando o diâmetro interno da amostra para 22 mm a remoção do cloro diminui. Surpreendentemente, o ponto de partida da medição foi reduzido também. Supõe-se que a altura da coluna (espessura da parede) foi muito pequena e caminhos preferenciais (poros conectados uns aos outros) foram formados devido à pressão exercida pela água sobre a parede frágil da amostra, ocasionando uma remoção insuficiente nestes pontos, o que é bem conhecido para filtração de gases com carvão ativado [31, 86].

### 6.1.3 Influência da Pressão de Compactação (Densificação e Porosidade)

Devido aos resultados prévios das misturas, os filtros de formulação I2FG, I2 e I3 foram confeccionados a diferentes pressões de prensagem, para verificar a influência da prensagem das amostras na remoção de cloro. A Figura 6.5 mostra a remoção de cloro apresentada pelos filtros com formulação I3, prensados com 5, 10,

20 e 30 kN. Após cura, um teor de ligante de 8,1% ficava remanescente nos filtros.

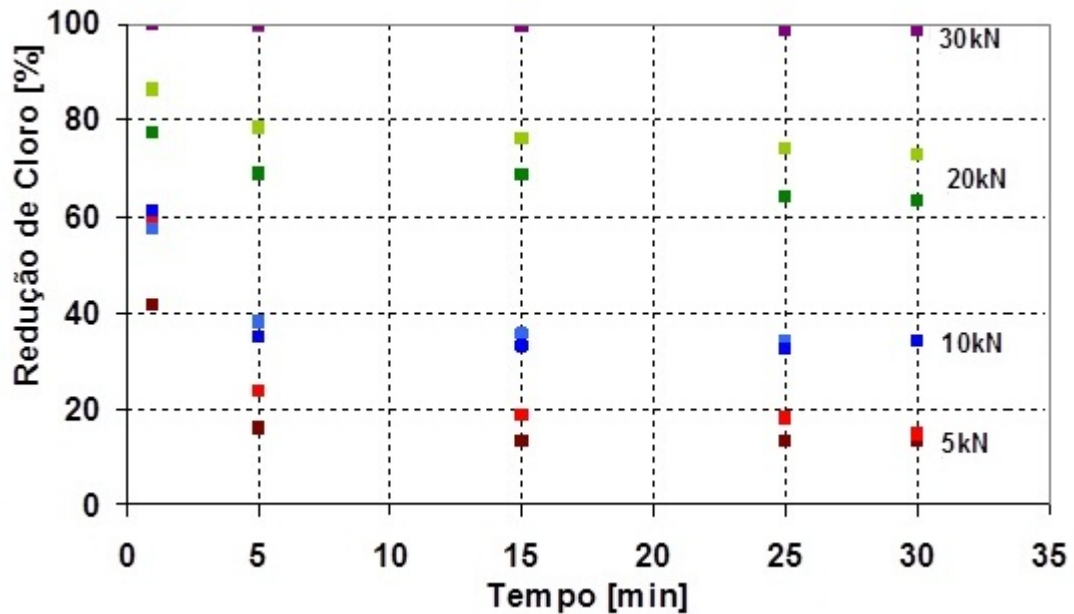


Figura 6.5: Remoção de cloro da série I3 prensada com 5, 10, 20 e 30 kN.

Para cada pressão de compactação, a remoção de cloro foi medida em duas amostras diferentes, a fim de checar a reprodutibilidade dos resultados (pontos duplos no gráfico da Figura 6.5). Para as amostras prensadas com 30 kN, houve 100% de remoção de cloro e uma boa reprodutibilidade nos resultados. Para uma mesma carga de prensagem, constatou-se uma mudança no ponto de partida da remoção de cloro (séries 5 kN, 10 kN e 20 kN), o que pode ser explicado pelas condições do teste. Antes de iniciar o teste, os filtros são lavados com água o que resulta na diluição da concentração final da solução filtrada no primeiro minuto. Para a amostra prensada com 20 kN, há uma diferença nos resultados após 30 minutos. Isto pode ser explicado por uma possível variação da microestrutura dos filtros após a prensagem nas mesmas condições (não homogeneidade na mistura, não reprodutibilidade da força hidráulica).

A Figura 6.5 mostra que aumentando a pressão de compactação há um aumento na remoção de cloro. A remoção de cloro atinge 100% quando se utiliza uma força de prensagem de 30 kN, provavelmente devido a um aumento na

densidade, e diminuição do tamanho dos poros, levando a uma maior interação entre a solução de cloro e a superfície do carvão ativado.

De fato, pelas micrografias da Figura 6.6, é possível ver as diferenças entre as amostras I3, e a densificação da amostra com o aumento da força de prensagem. Na Figura 6.6(a), há poros que diminuem em relação às Figuras 6.6 (b), (c) e (d), acompanhando a maior remoção de cloro apresentada por esse material nos testes de remoção de cloro.

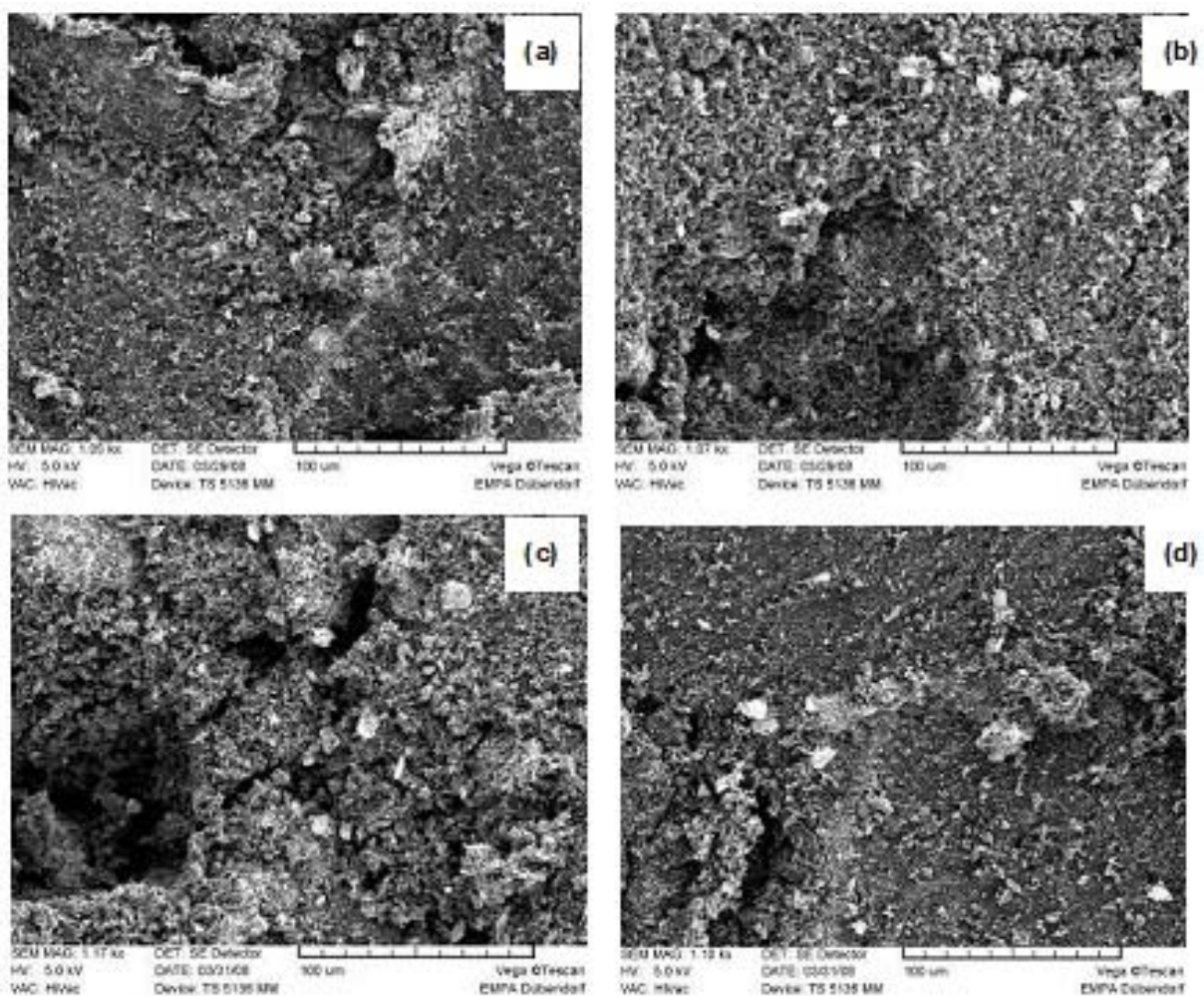


Figura 6.6: Imagens de MEV para as amostras de I3, prensadas a (a) 5kN, (b) 10kN, (c) 20kN e (d) 30kN.

A Figura 6.7 apresenta a densidade geométrica calculada em relação à força usada para prensar as amostras para as séries I2FG, I2 e I3. A amostra I2 só pode ser prensada com 5 e 20kN, não sendo possível fazer aproximações com linhas de

tendências como feito para as amostras I2FG e I3. É bastante evidente que a densidade das amostras aumenta linearmente com o aumento da força de prensagem utilizada.

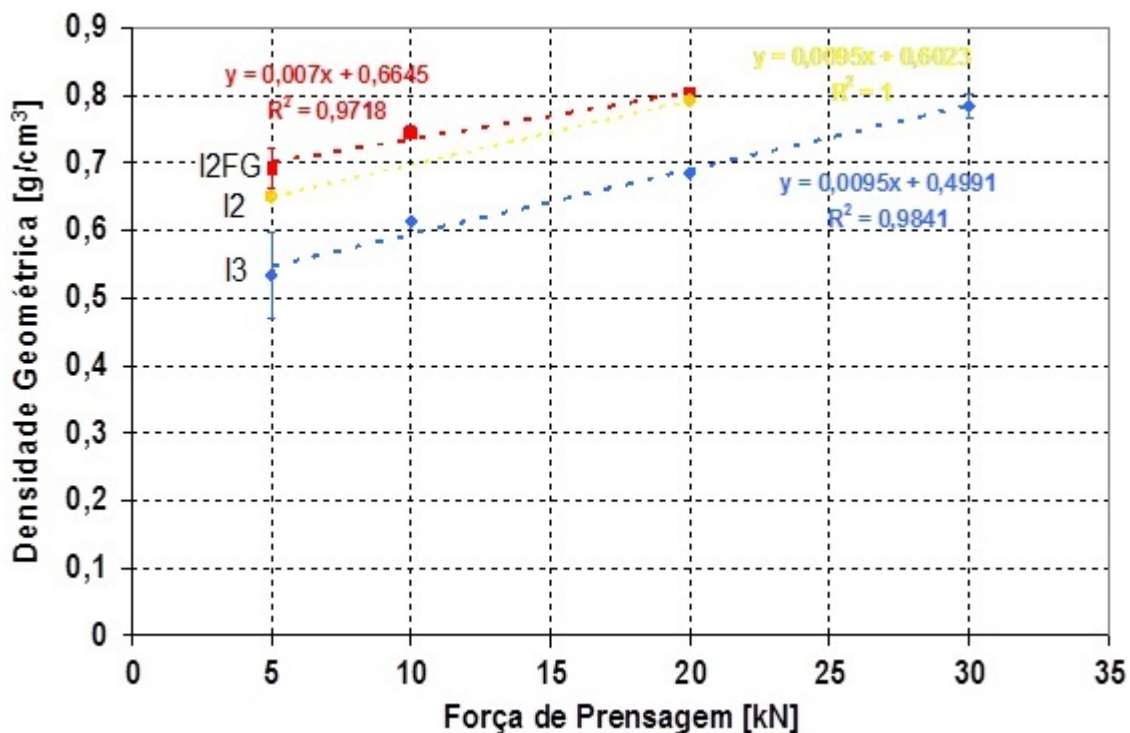


Figura 6.7: Densidade geométrica em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.

A maior densificação irá refletir na pressão de gotejamento durante os testes de filtração. De fato, com uma vazão constante de 37,5 L/h para as amostras das séries I2FG, I2 e I3, os resultados obtidos apresentados na Figura 6.8 sugerem essa relação. A pressão exercida sobre o filtro aumenta exponencialmente quando a força de prensagem aumenta. Isto pode ser explicado pelo aumento da densidade geométrica devido à maior força de prensagem. Portanto, um fluido necessita de uma pressão mais elevada para passar através da estrutura porosa mais compacta. A Figura 6.8 mostra a remoção de cloro após 30 minutos de ensaio em relação à força de prensagem que foi usada para produzir as amostras das séries I2FG, I2 e I3.

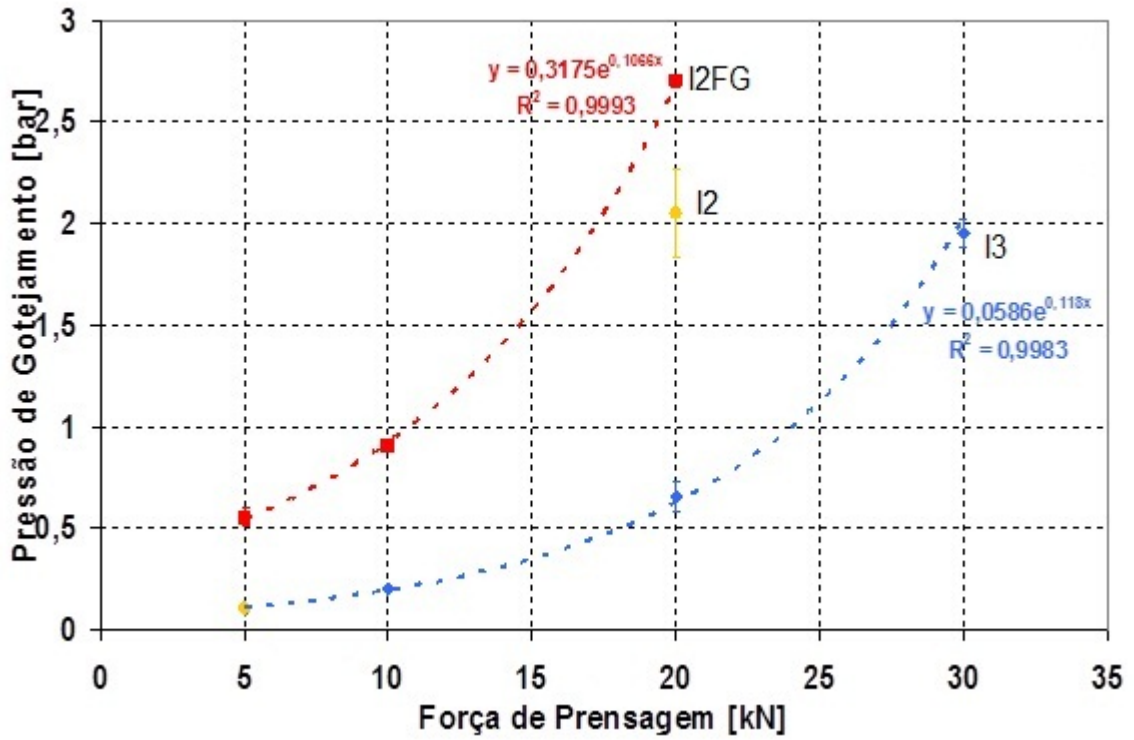


Figura 6.8: Pressão de gotejamento através do filtro em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.

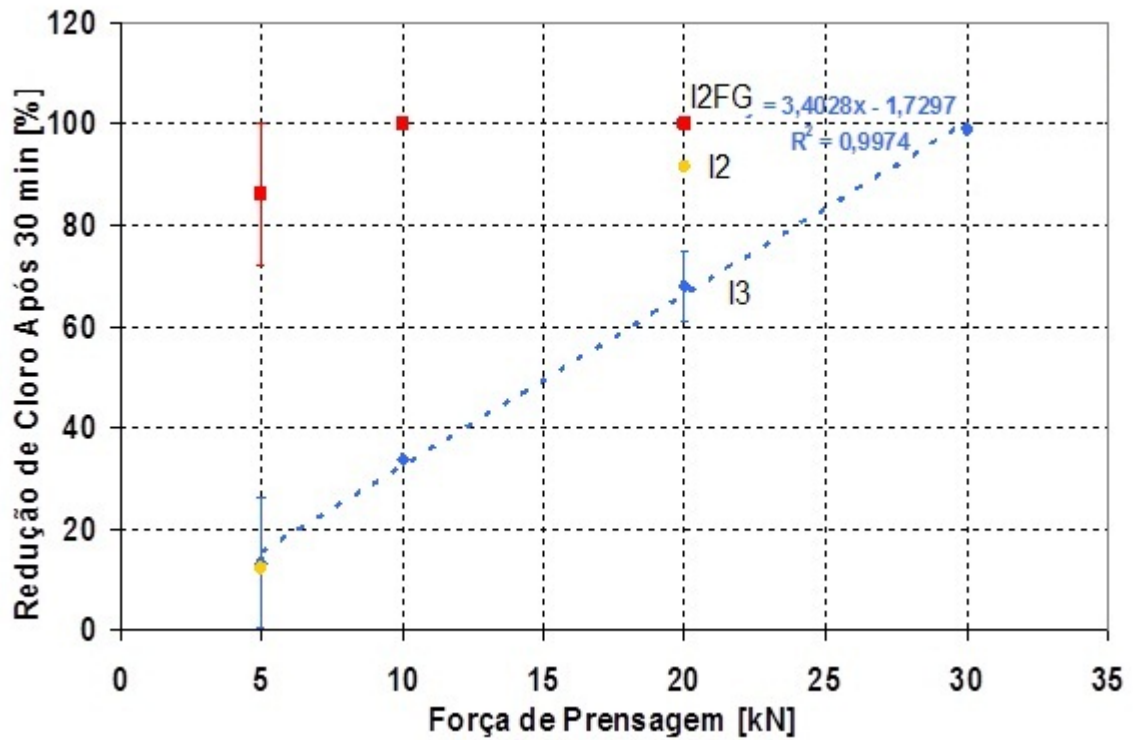


Figura 6.9: Remoção de cloro após 30 min em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.



A Figura 6.9 indica que a remoção de cloro aumenta com o aumento da força de prensagem durante a preparação da amostra. No caso da amostra I3, este aumento ocorre de forma linear. Já para a amostra I2FG, isso não pode ser previsto, uma vez que com uma força de prensagem de 10kN, obteve-se o máximo de remoção de cloro possível (100%), mantendo-se constante para as amostras prensadas com 20kN. Uma possível explicação para este comportamento pode ser relacionado com a densidade geométrica da amostra (Figura 6.7) e também à distribuição do tamanho de poros no interior do filtro. De fato, a Figura 6.10 oferece subsídios para essa consideração, a partir da relação entre a variação do diâmetro médio de poros em função da força utilizada para prensar as amostras para as séries I2FG, I2 e I3.

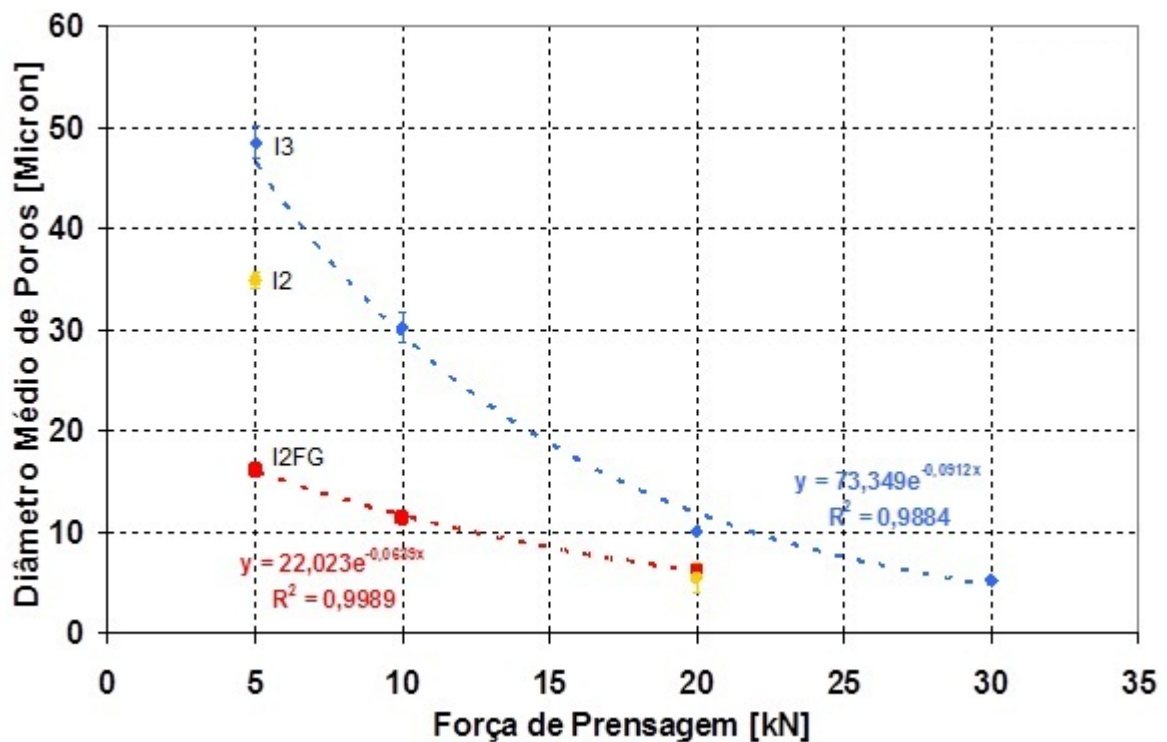


Figura 6.10: Diâmetro médio de poros em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.

A Figura 6.10 mostra, para a série I3, que o diâmetro médio de poros diminui de forma exponencial com o aumento da força de prensagem, devido ao aumento da densidade de empacotamento e, portanto, os poros entre as partículas tornam-se menores. Usando o mesmo parâmetro de prensagem, o diâmetro médio de poros diminui com o aumento do teor de ligante. Isto pode ser explicado por uma maior

plastificação do carvão ativado - mistura de polímeros. O diâmetro médio de poros diminui com o uso do carvão ativado com menor tamanho de partículas, pois a distribuição do tamanho dos poros é influenciada pelo tamanho das partículas, isto é, as partículas menores se encaixam mais facilmente e ocupam mais espaços vazios, fazendo com que os espaços interparticulares (poros) sejam menores.

A Figura 6.11 apresenta a distribuição de tamanho de poros para as amostras I2 prensadas com 20kN e feitas com diferentes ligantes. A amostra feita com o ligante HS64 não pode ser caracterizada quanto à porosidade, pois ficou muito frágil e não pode ser cortada para a realização do ensaio.

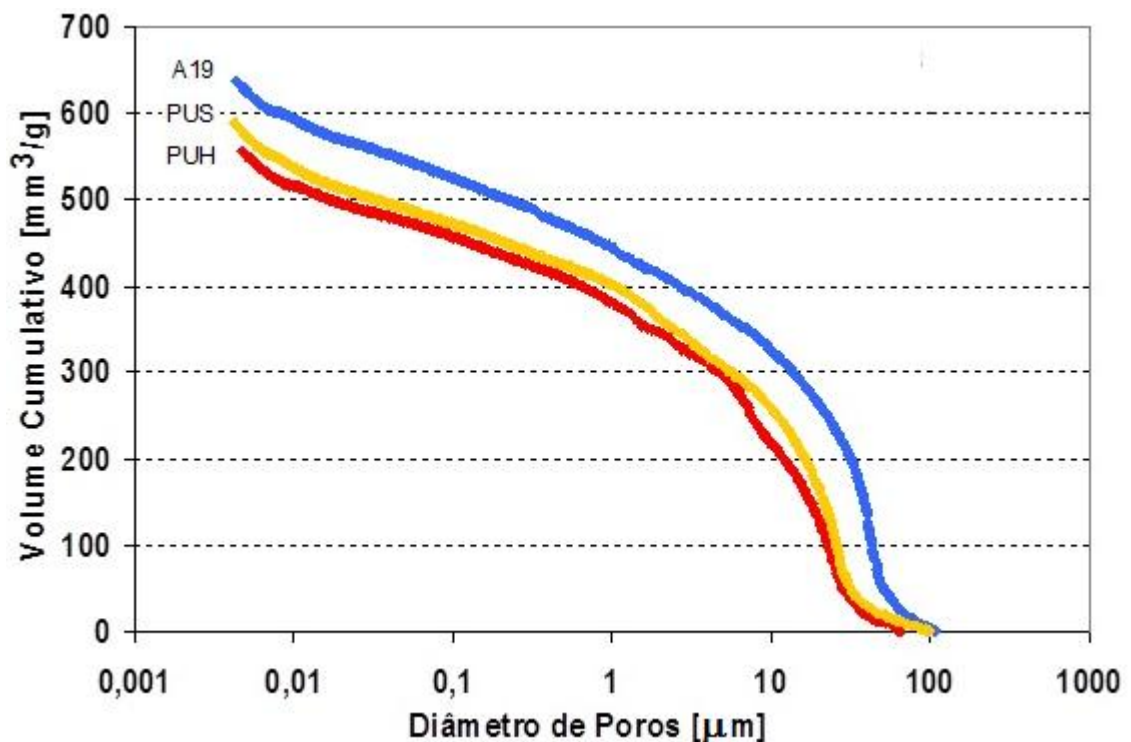


Figura 6.11: Distribuição de tamanho de poros para as amostras feitas com os ligantes PUH, PUS e A19.

A Figura 6.11 indica que as amostras feitas com poliacrilato A19 têm um maior diâmetro médio de poros do que as amostras feitas com poliuretano *Hard* e *Soft*, os quais são muito semelhantes. Esta investigação poderia explicar, porque os

diferentes sistemas de ligantes nos levaram a resultados diferentes de remoção de cloro (Figura 6.1).

Agora, considerando para um mesmo sistema (I2FG) diferentes pressões de prensagem, a Figura 6.12 mostra que a porosidade aberta (macro porosidade) e o tamanho médio dos poros diminuem com o aumento da força de prensagem. A porosidade aberta pode ser identificada no gráfico pelo volume total de mercúrio penetrado na amostra (eixo y), enquanto que o tamanho médio de poros pode ser identificado pela região onde há um aumento no volume cumulativo sem alterar o diâmetro dos poros. O mesmo comportamento pode ser observado a seguir para as séries I2 e I3 nas Figuras 6.13 e 6.14, respectivamente.

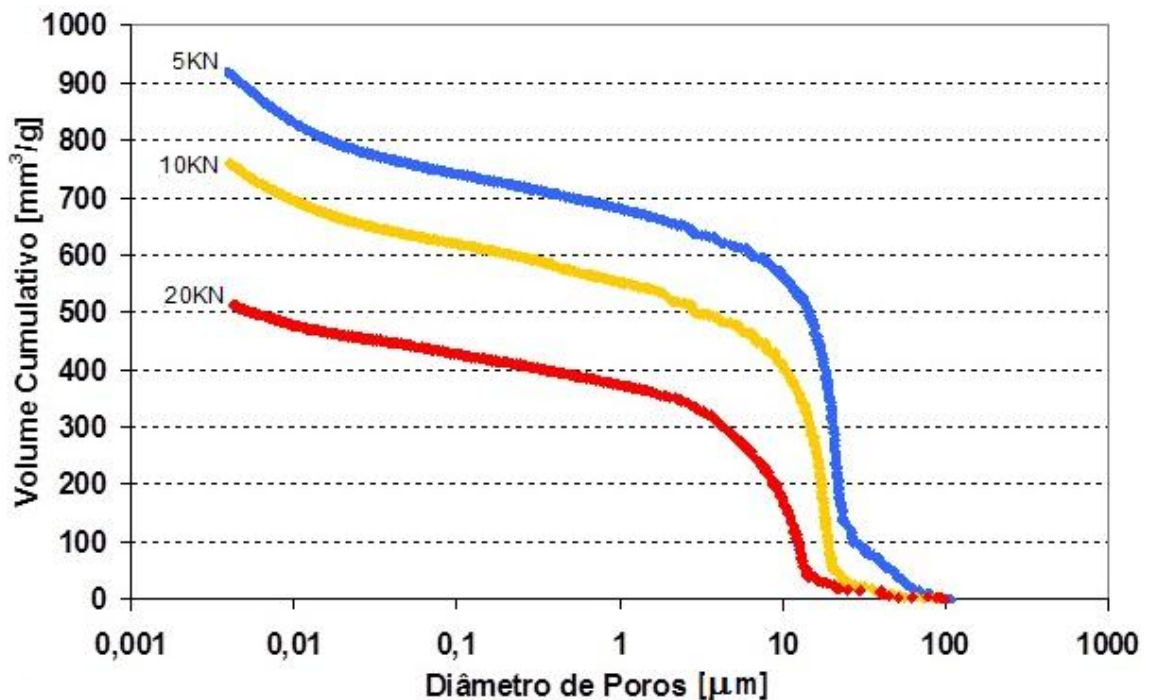


Figura 6.12: Distribuição de tamanho de poros para a série I2FG em função da pressão de prensagem.

As Figuras 6.13 e 6.14 mostram que há uma grande diferença entre as amostras prensadas com alta força de prensagem (20 e 30 kN) e baixa força de prensagem (5 e 10 kN) no lado direito das curvas. O tamanho dos poros altera significativamente se as amostras são prensadas com alta força de prensagem (20 e 30 kN) ou baixa força de prensagem (5 e 10 kN).



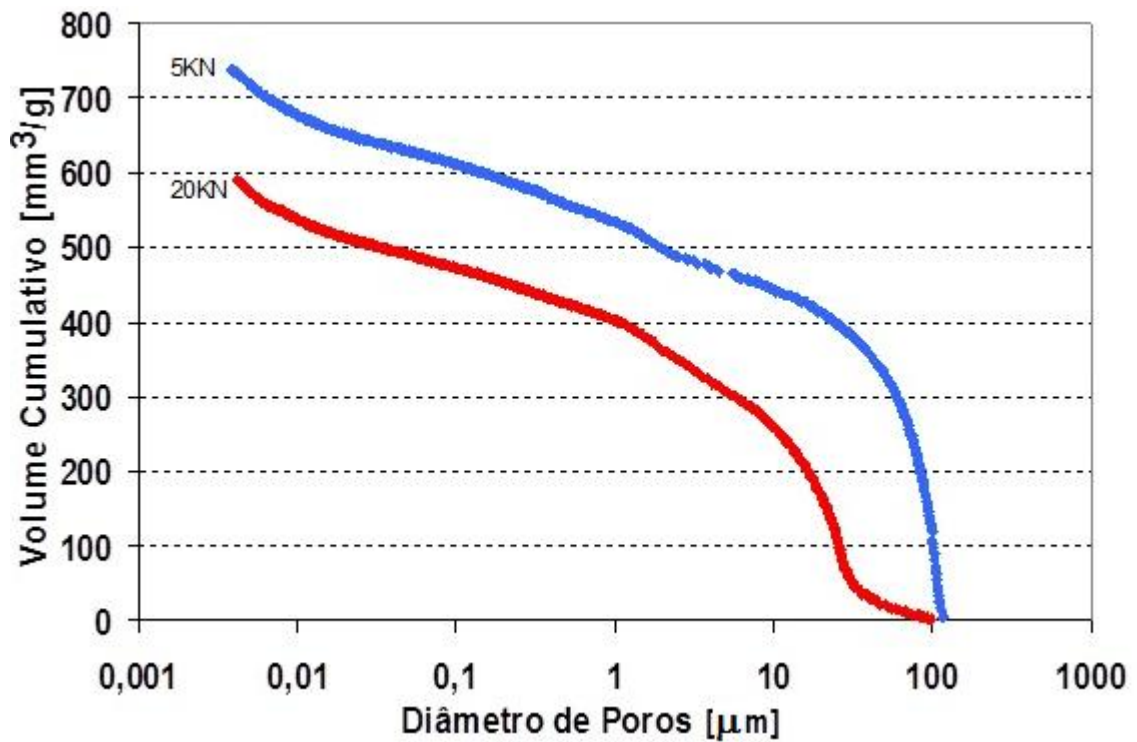


Figura 6.13: Distribuição de tamanho de poros para a série I2 em função da pressão de prensagem.

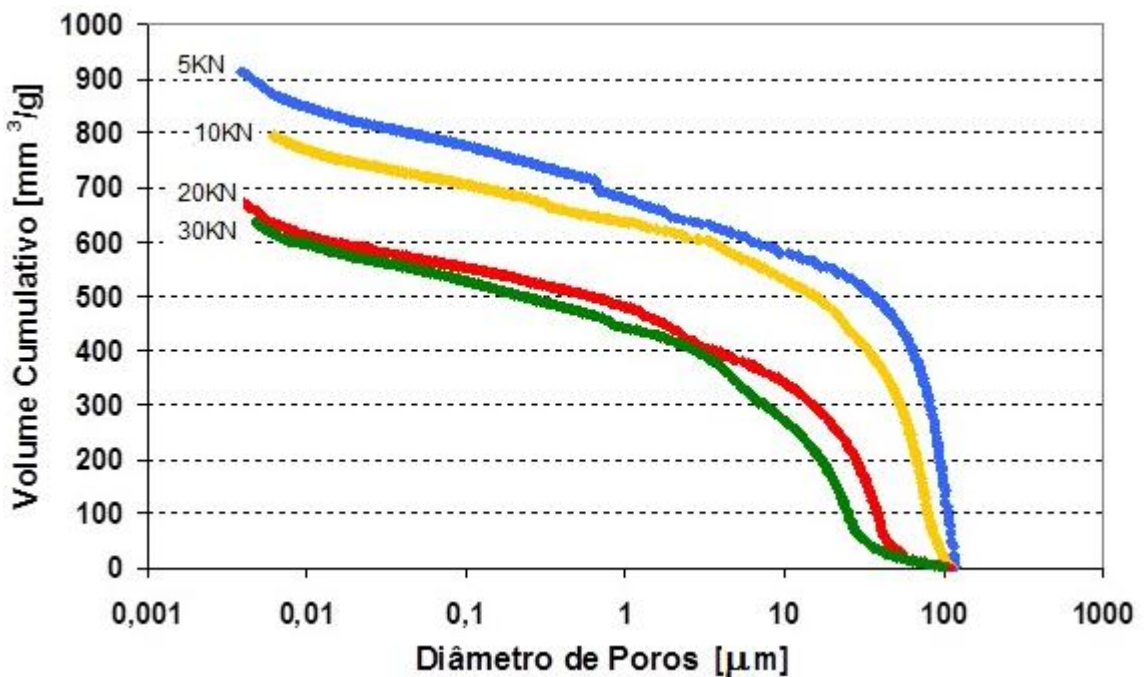


Figura 6.14: Distribuição de tamanho de poros para a série I3 em função da pressão de prensagem.

Os resultados apresentados nas Figuras 6.13 e 6.14 podem ser agrupados em duas classes, com duas estruturas de poros diferentes. Para as amostras prensadas

com baixa pressão de compactação (5 e 10 kN), os poros começam a ser preenchidos com mercúrio logo no início do procedimento (aumento do volume cumulativo), ou seja, com uma mínima pressão do sistema, o que significa que os poros são grandes. Já para as amostras prensadas com alta pressão de compactação (20 e 30 kN) os poros começam a ser preenchidos somente quando há uma elevação da pressão do sistema, resultando em poros menores. Este fenômeno ocorre apenas para amostras feitas com carvão ativado de granulometria mais grosseira (séries I2 e I3).

Observando as Figuras 6.12, 6.13 e 6.14, nota-se que na primeira há uma diminuição na inclinação, no lado esquerdo das curvas (que está relacionado com a presença de mesoporos), para a amostra prensada com 20kN (I2FG\_20kN). Esta mudança não é observada nas Figuras 6.13 e 6.14. Esta diminuição na inclinação significa que os mesoporos são destruídos com o aumento da força de prensagem. Este comportamento somente é observado para as amostras feitas com carvão ativado de granulometria fina (I2FG).

Da mesma forma que o tamanho de poro, a porosidade total está relacionada à força utilizada para prensar as amostras para as séries I2FG, I2 e I3, como apresentado na Figura 6.15.

Como esperado, a porosidade total diminui linearmente com o aumento da força de prensagem. Uma maior força de prensagem leva a uma maior densidade de empacotamento das partículas de carvão ativado, o que resulta em uma diminuição da porosidade total, levando assim a uma maior remoção de cloro, devido à maior interação entre o cloro presente na solução e a superfície do carvão ativado. A Figura 6.16 mostra essa remoção de cloro após 30 minutos e a densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3, sugerindo que a remoção de cloro aumenta com o aumento da densidade geométrica, e novamente no caso da amostra I3 este aumento se dá de forma linear.

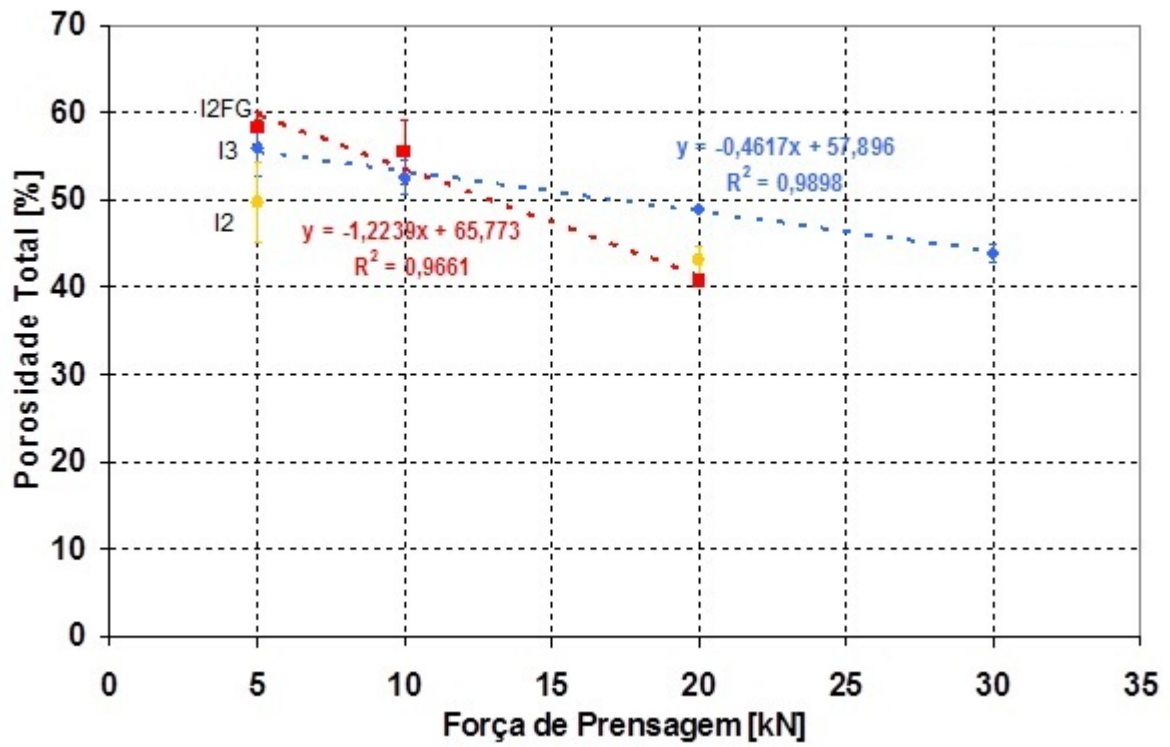


Figura 6.15: Porosidade total em relação à força de prensagem para as séries I2FG, I2 e I3.

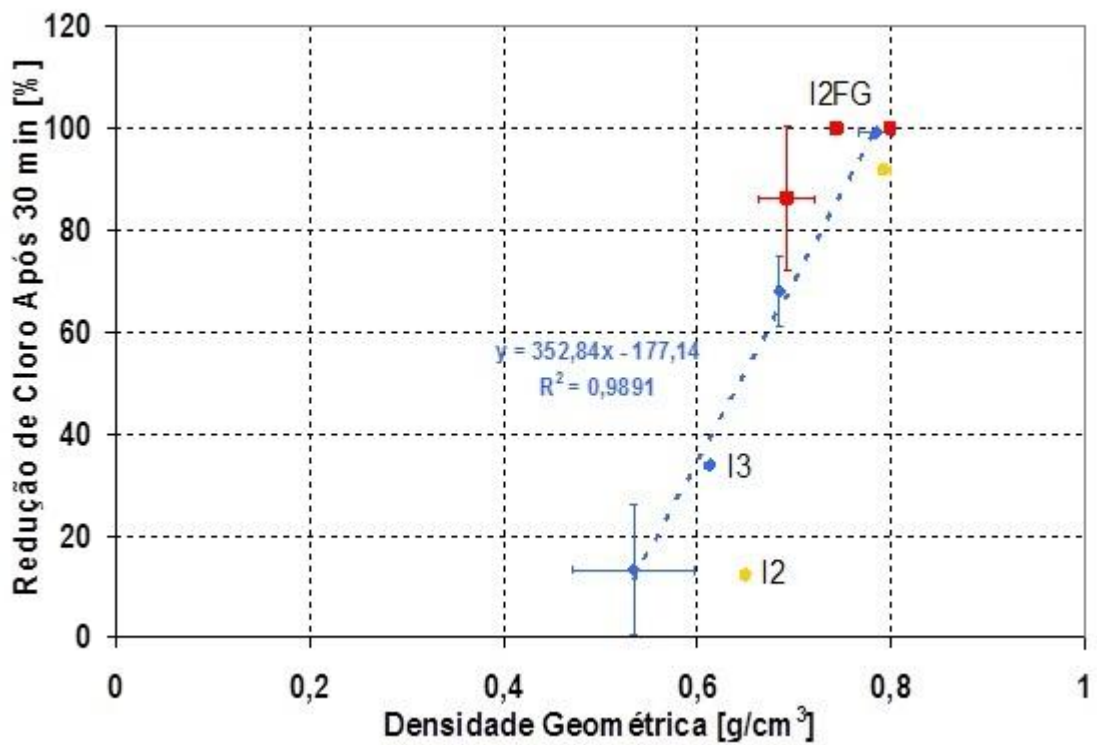


Figura 6.16: Remoção de cloro após 30 min e densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3.

Como esperado, com uma certa densidade geométrica ( $> 0,7\text{g/cm}^3$ ) uma remoção de cloro de 100% após 30 minutos é possível. É importante mencionar que a quantidade de ligante está incluída na densidade geométrica calculada. Portanto, a amostra I2 (15% de ligante) apresenta uma menor quantidade de partículas de carvão ativado em comparação com a amostra I3 (8,1% de ligante) e uma diminuição na remoção de cloro ocorre.

A Figura 6.17 relaciona a pressão de gotejamento durante os testes de remoção de cloro, com uma vazão constante de 37,5 L/h, à densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3.

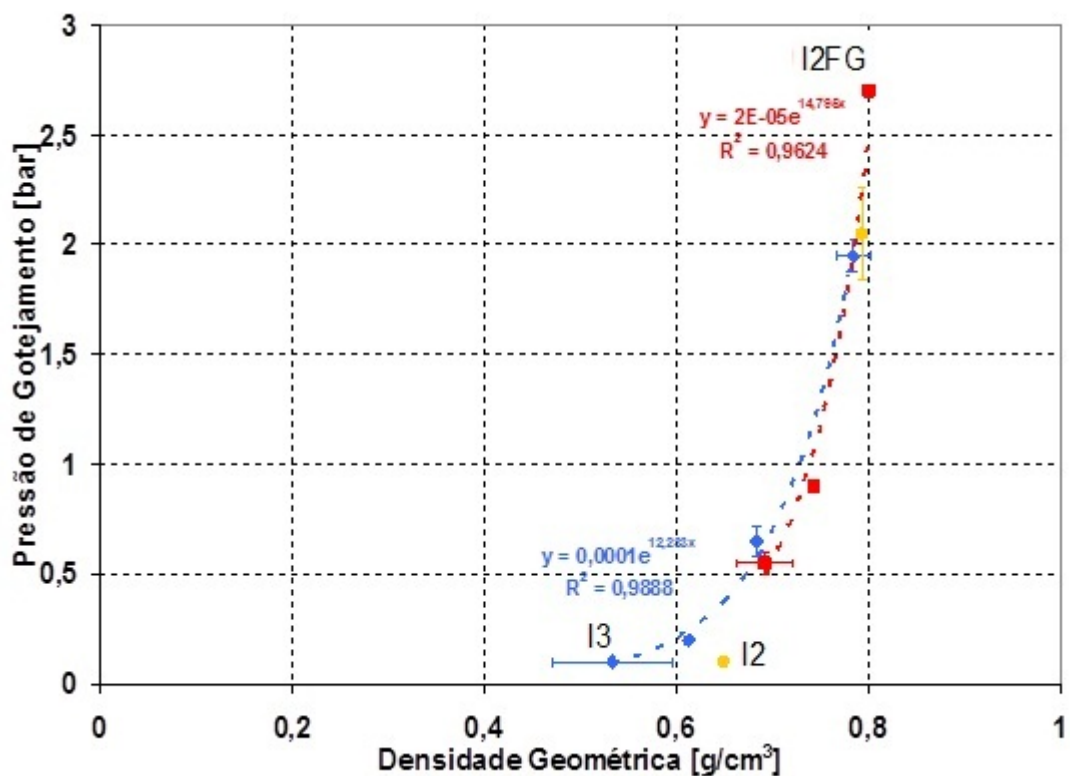


Figura 6.17: Pressão de gotejamento através do filtro em função da densidade geométrica para as séries I2FG, I2 e I3.

A Figura 6.17 indica que a pressão de gotejamento aumenta exponencialmente quando a densidade do filtro aumenta. Curiosamente, todos os

pontos se encaixam muito bem nas linhas de tendência independente do teor de ligante ou tamanho de partículas do carvão ativado. Portanto, praticamente não houve influência significativa do teor de ligante e do tamanho de partículas para a pressão de gotejamento observada. Devido a este resultado, pode-se supor que a microestrutura, em especial a distribuição do tamanho de poros, é possivelmente a principal responsável pelas mudanças na pressão de gotejamento através do elemento filtrante. A Figura 6.18 apresenta a remoção de cloro após 30 minutos em relação à pressão de gotejamento durante os testes de remoção de cloro para as séries I2FG, I2 e I3.

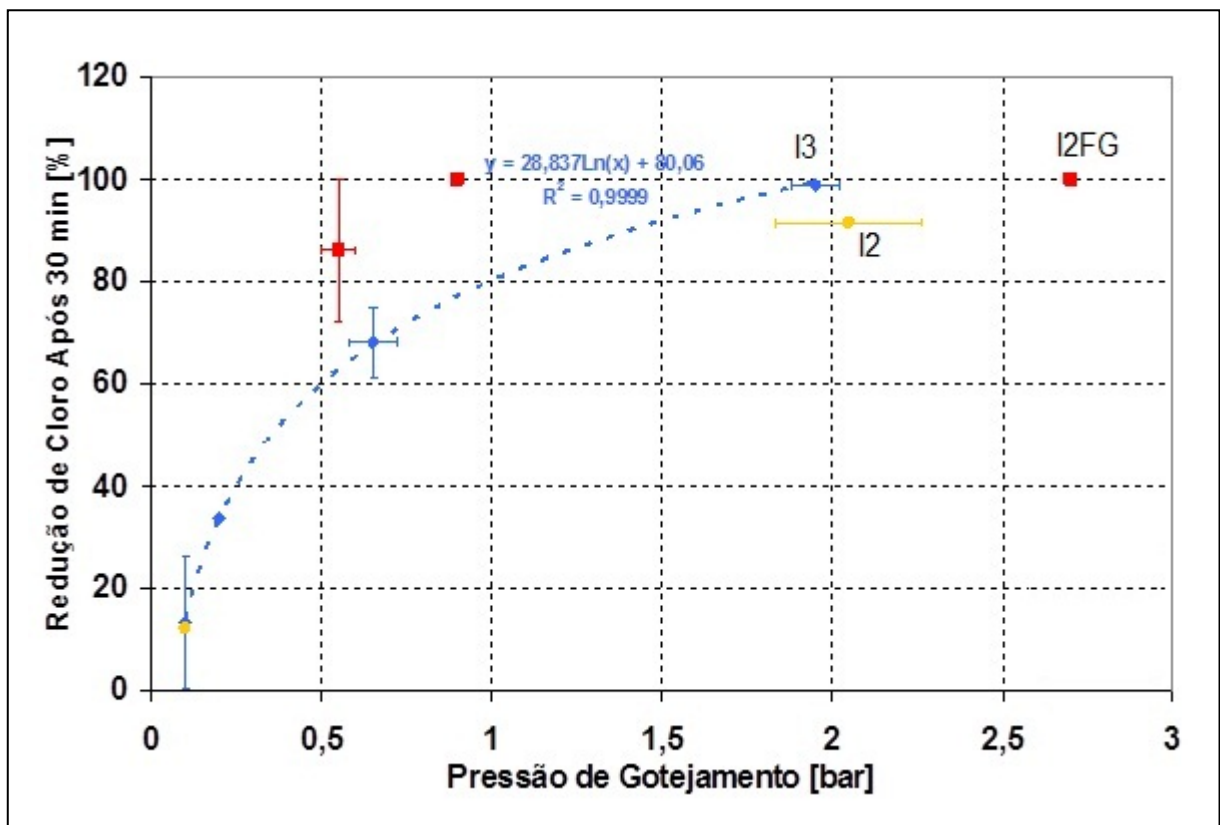


Figura 6.18: Remoção de cloro após 30 min em função da pressão de gotejamento através do filtro para as séries I2FG, I2 e I3.

A relação entre a remoção de cloro após 30 minutos e o diâmetro médio de poros para as séries I2FG, I2 e I3 é apresentada pela Figura 6.19. Quando o diâmetro médio de poros diminui a remoção de cloro aumenta. Como visto na Figura 6.10, uma possível explicação para este fenômeno é que devido ao menor tamanho dos poros, a solução de cloro é forçada a passar por áreas menores (poros) e assim

interagindo mais com a superfície do carvão ativado, levando a um maior e mais intenso contato entre a solução e o carvão ativado, aumentando assim a remoção de cloro.

A Figura 6.20 mostra a remoção de cloro após 30 minutos e a relação entre o tamanho dos poros e a porosidade total para as séries I2FG, I2 e I3.

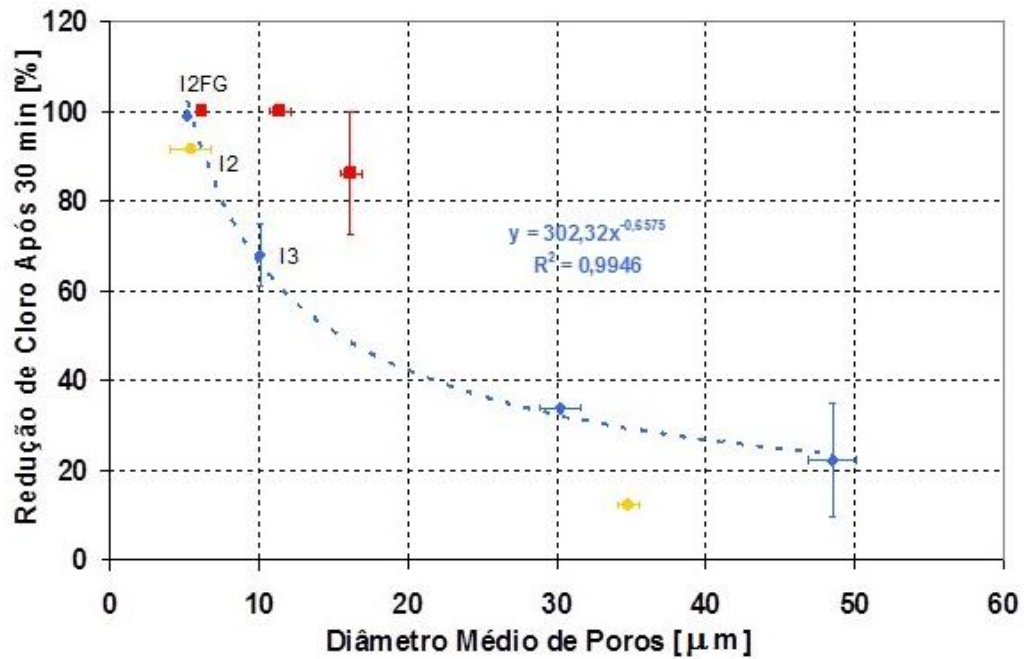


Figura 6.19: Remoção de cloro após 30 minutos em função do diâmetro médio de poros para as séries I2FG, I2 e I3.

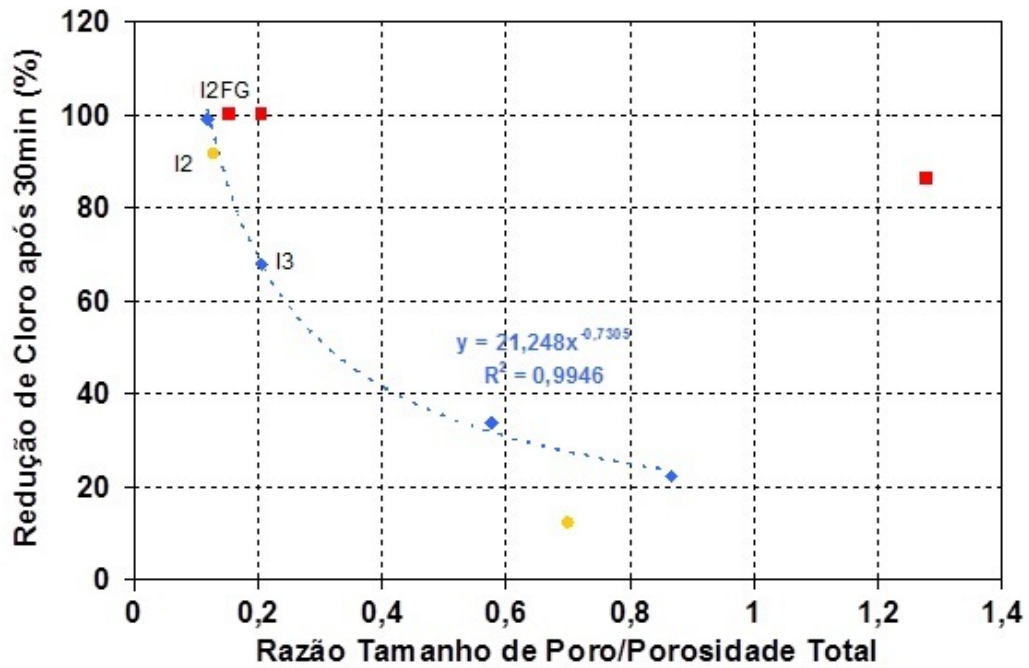


Figura 6.20: Remoção de cloro após 30 min e a razão entre tamanho dos poros e a porosidade total para as séries I2FG, I2 e I3.

Comparando as séries I2FG, I3 e I2 nas Figuras 6.18 a 6.20, a série I2FG apresenta sempre uma maior remoção de cloro. Embora a quantidade de carvão ativado por centímetro cúbico seja menor, o tamanho dos poros é maior e a porosidade total é mais elevada. Devido a estes resultados, pode ser postulado que partículas de carvão ativado menores são essenciais para obtenção de uma remoção de cloro suficiente, em concordância com a literatura [39]. Uma vantagem adicional é a remoção da pressão de gotejamento sobre o elemento filtrante.

## 6.2 Testes de Remoção de Cloro: Longa Duração

Para as medições de longa duração as amostras I2FG\_10kN e I3\_30kN foram utilizadas porque apresentaram uma remoção de cloro de 100% nas medições de curta duração. A Figura 6.21 mostra a remoção do cloro dos filtros de formulação I2FG\_10kN e I3\_30kN, testados com uma vazão de 37,5 L/h.



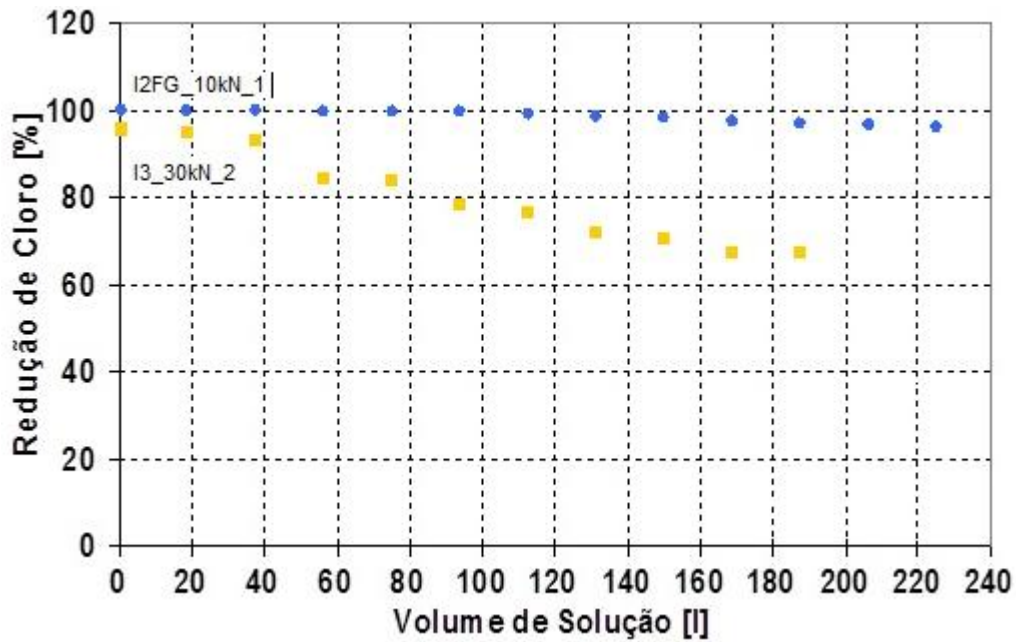


Figura 6.21: Remoção de cloro nos filtros I2FG\_10kN e I3\_30kN, testados com uma vazão de 37,5 L/h.

Pela Figura 6.21, verifica-se que o filtro de formulação I2FG\_10kN manteve uma remoção de cloro superior a 95%, mesmo depois da passagem de mais de 220 litros de solução de cloro. Contudo, a remoção de cloro do filtro I3\_30kN começou a diminuir no início, chegando a pouco mais de 60% após 190 horas. Esta diferença de comportamento entre as amostras I2FG e I3 provavelmente se dá devido às diferenças de densidade, diâmetro de poros, porosidade total, tamanho de grão do carvão ativado, conforme mostrado nos testes de curta duração.

A Figura 6.22 apresenta a remoção de cloro para o filtro de formulação I2FG\_10kN, testado com uma vazão de 37,5 L/h e de 75 L/h. Da mesma forma, a Figura 6.22 mostra a remoção de cloro para o filtro de formulação I3\_30kN testada com uma vazão de 37,5 L/h e 50 L/h. Foi empregada essa vazão de 50 L/h, pois a pressão de gotejamento para uma vazão de 75 L/h foi muito alta.



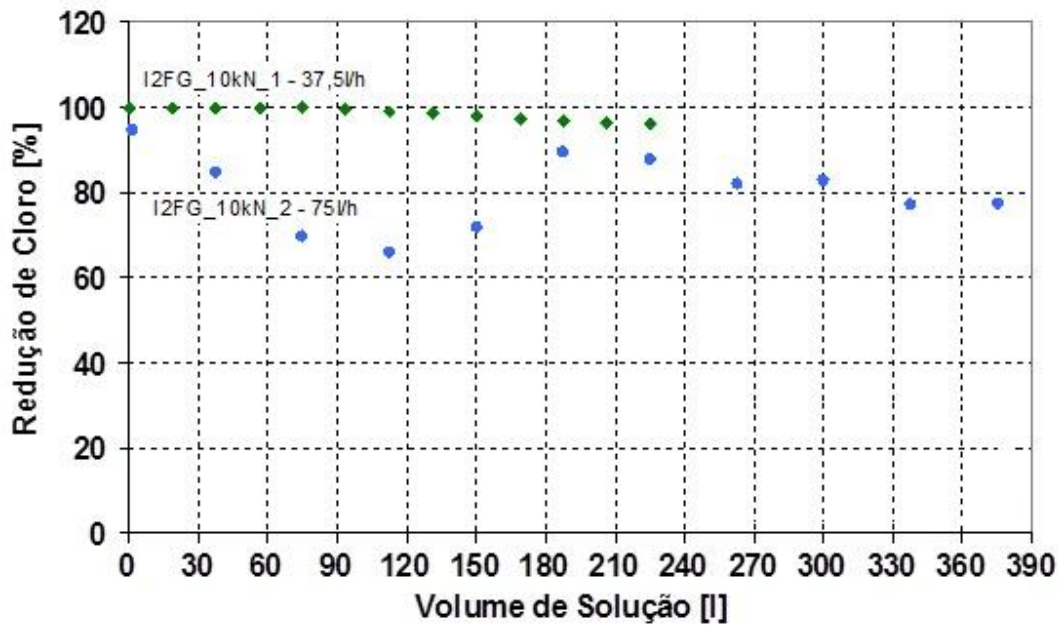


Figura 6.22: Remoção de cloro para o filtro I2FG\_10kN, testado com uma vazão de 37,5 L/h e de 75 L/h.

As Figuras 6.22 e 6.23 mostram um comportamento aleatório quando utilizada uma vazão mais alta para ambas as amostras. A remoção de cloro teve oscilações durante o ensaio. Isto ocorreu, provavelmente, devido à interação muito rápida entre a solução de cloro e a superfície do carvão ativado, não havendo tempo suficiente para a reação esperada.

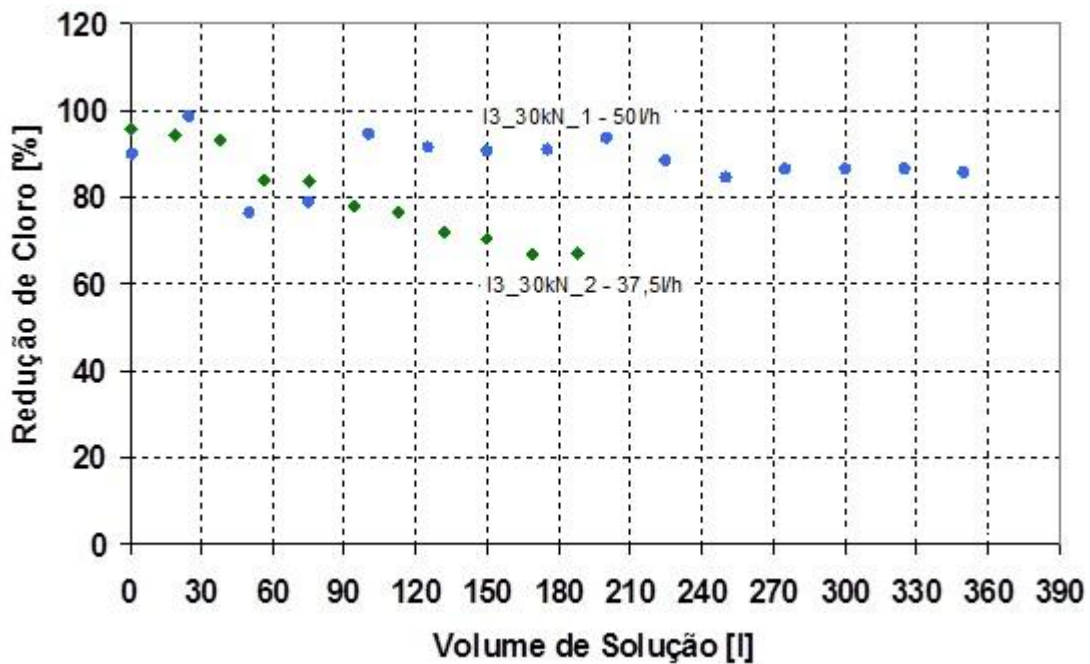


Figura 6.23: Remoção de cloro para o filtro I3\_30kN, testado com uma vazão de 37,5 L/h e de 50 L/h.

Por causa deste comportamento aleatório, amostras de um filtro comercial de filtros de carvão ativado – denominadas kx - foram testadas nas mesmas condições para verificar a confiabilidade das condições de ensaio. Os resultados podem ser vistos na Figura 6.24. Esta figura mostra a remoção do cloro do filtro comercial, testado com uma vazão de 37,5 L/h, 50L/h, e 75L/h.

Pela Figura 6.24 constata-se que para as amostras comerciais há uma mudança na remoção de cloro. Não está claro por que o início da perda de eficiência ocorre mais cedo para as menores vazões (37,5 L/h).

A Figura 6.25 mostra um comparativo da remoção de cloro para o filtro comercial kx em relação aos formulados I2FG\_10kN e I3\_30kN, testados com uma vazão de 37,5 L/h. Os resultados indicam que o filtro I2FG\_10kN obteve uma remoção de cloro tão eficiente quanto à do filtro comercial kx.

Um comparativo entre a pressão de gotejamento através do filtro para as amostras de kx, I2FG\_10kN e I3\_30kN com diferentes vazões é apresentada na Figura 6.26.

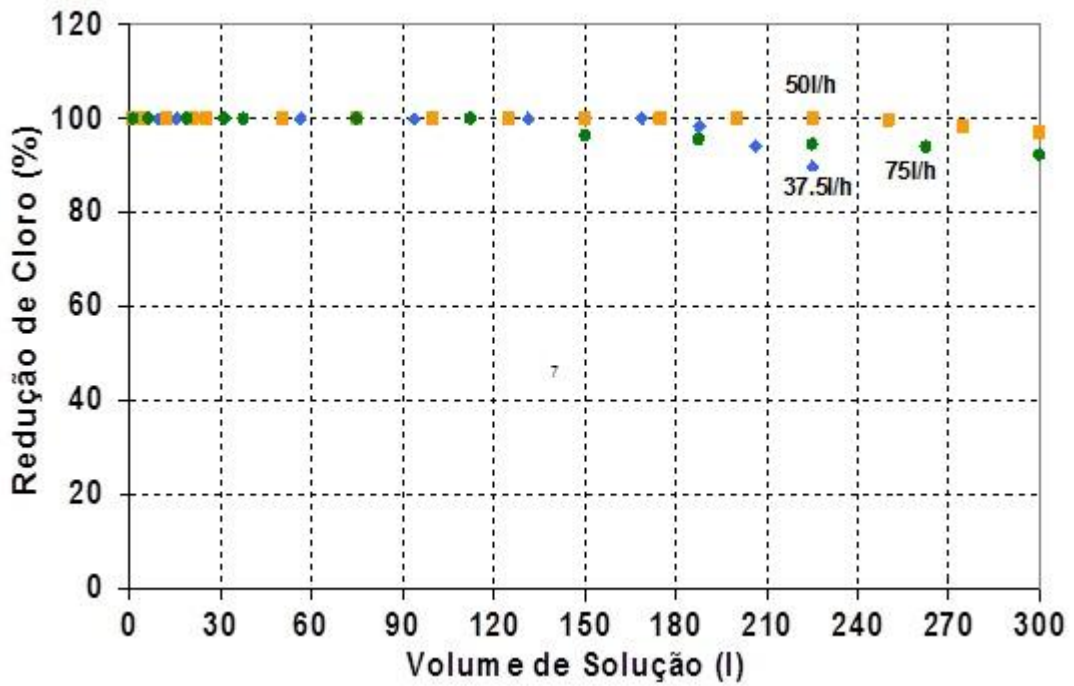


Figura 6.24: Remoção de cloro para o filtro comercial, testado com uma vazão de 37,5 L/h, 50L/h e de 75 L/h.

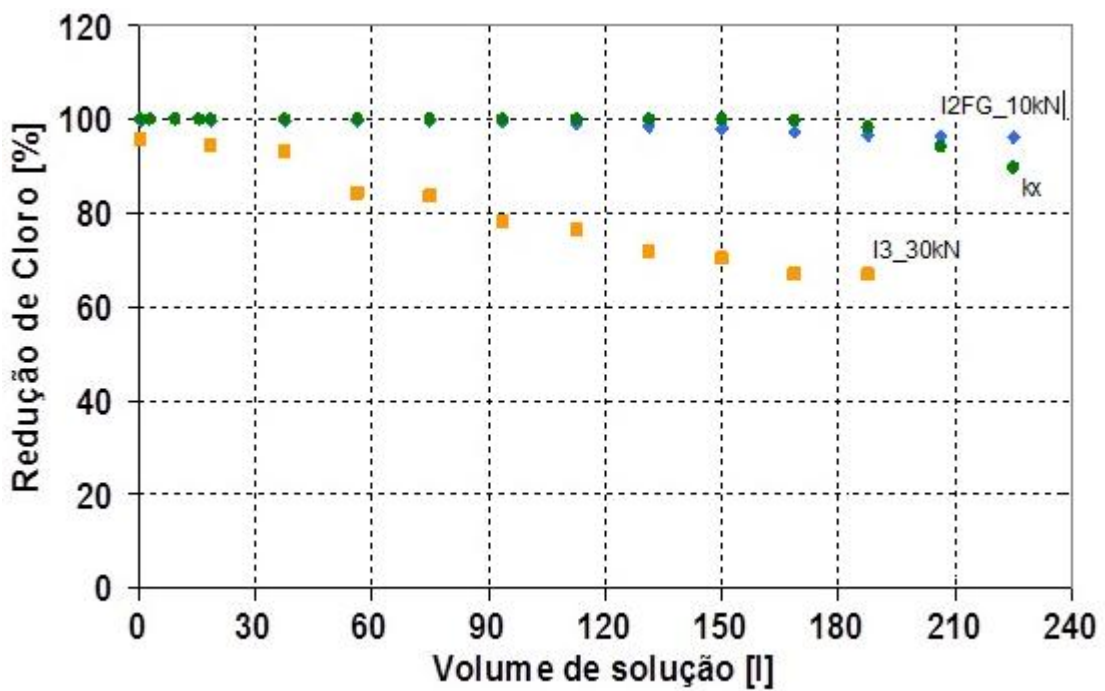


Figura 6.25: Remoção de cloro para os filtros kx, I2FG\_10kN e I3\_30kN testadas com uma vazão de 37,5L/h.

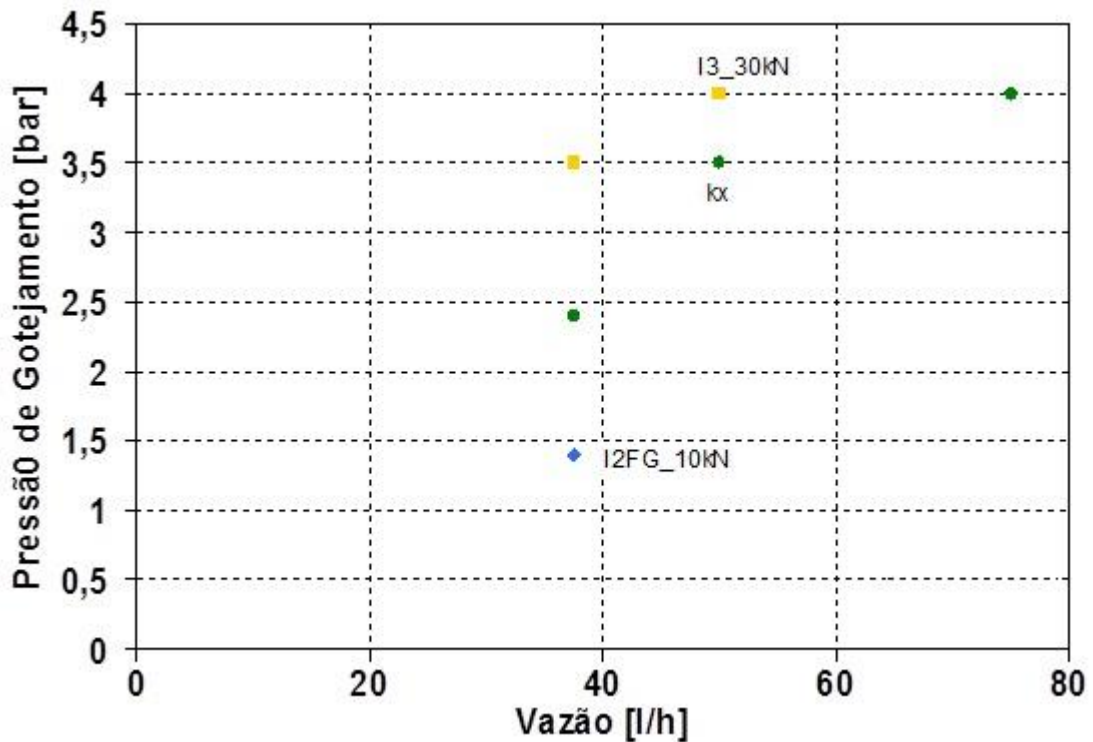


Figura 6.26: Pressão de gotejamento através do filtro em função da vazão para as amostras kx, I2FG\_10kN e I3\_30kN.

Pela Figura 6.26, constata-se que a amostra I3\_30kN teve uma pressão de gotejamento através do filtro elevada já com uma vazão de 37,5 L/h (vazão utilizada no ensaio de curta duração), e com uma vazão de 50 L/h alcançou a máxima pressão possível no sistema (4 bar). A amostra comercial kx teve uma pressão mais baixa do que a amostra I3\_30kN e superior a amostra I2FG\_10kN com uma vazão de 37,5 L/h. Ambas amostras kx e I2FG\_10kN alcançaram a máxima pressão com uma vazão de 75 L/h.

### 6.3 Propriedades Mecânicas (Testes de Compressão)

Com o intuito de verificar a influência da porosidade na resistência à compressão dos filtros, as amostras da série I3 foram submetidas ao ensaio, pelo fato de terem sido prensadas também com 30 kN. A Figura 6.27 apresenta os resultados obtidos de resistência à compressão em função da pressão de prensagem para a série I3.

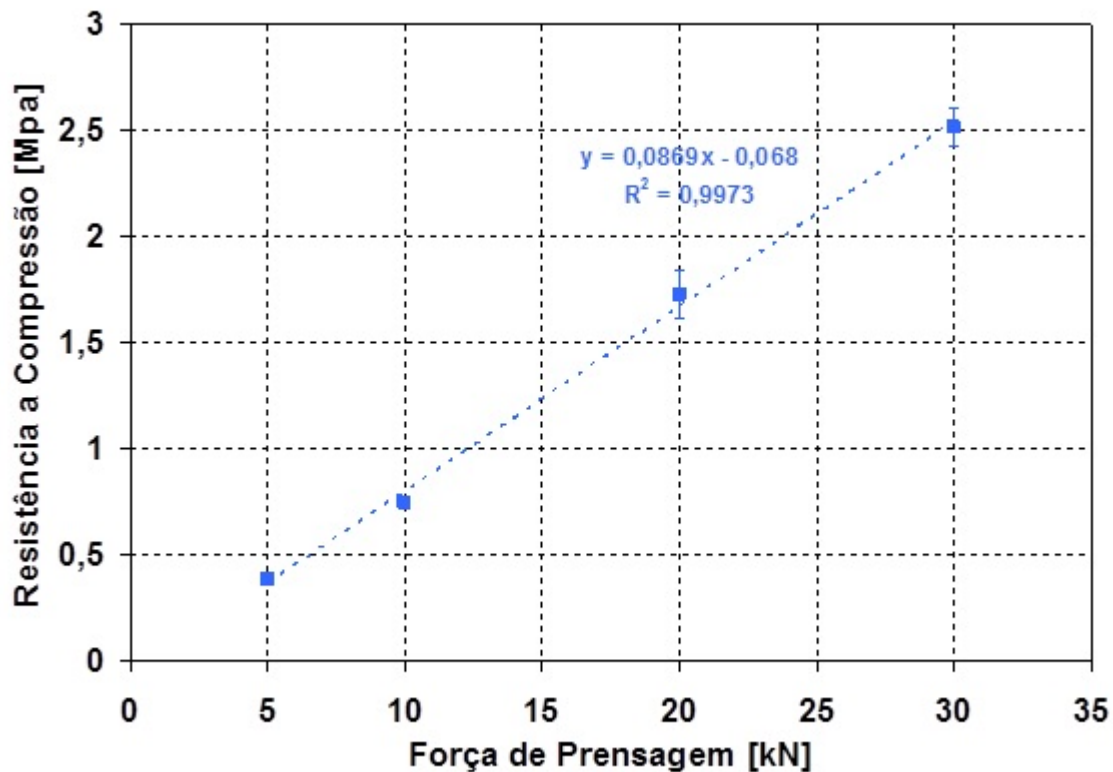


Figura 6.27: Resistência a compressão em função da pressão de prensagem para a série I3.

A Figura 6.27 mostra que a resistência à compressão aumenta linearmente com o aumento da força de prensagem, como esperado com os resultados anteriores de densidade, pressão de gotejamento sobre o filtro e porosidade. As Figuras 6.28 e 6.29 mostram as imagens das amostras após os ensaios de compressão. A relação da porosidade com a resistência mecânica se dá por mecanismos bem conhecidos: poros reduzem a área da secção transversal de resistência e atuam como concentradores de tensão [34].

A amostra I3\_5kN (Figura 6.28a) apresentou uma esperada menor resistência à compressão, pois tem uma densidade menor que as outras amostras ensaiadas. As outras amostras apresentaram elevada elasticidade: após a carga ser liberada as amostras voltaram a posições mais elevadas. Estas posições finais aumentam com o aumento da pressão de prensagem dos filtros.

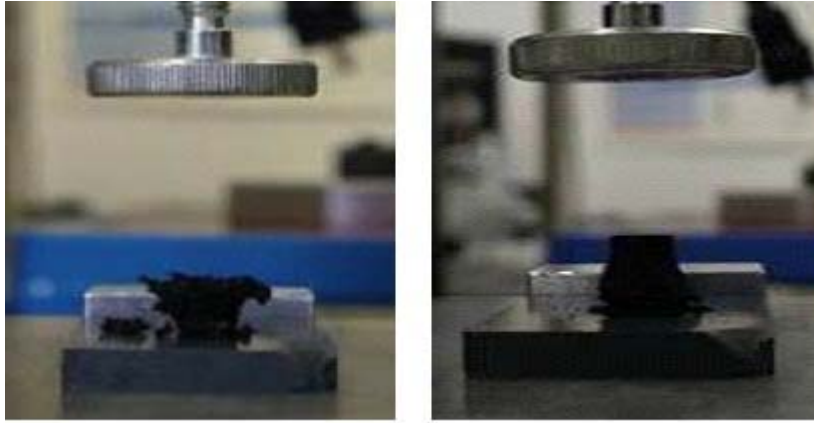


Figura 6.28: Amostras após o teste de compressão: (a) I3\_5kN e (b) I3\_10kN.

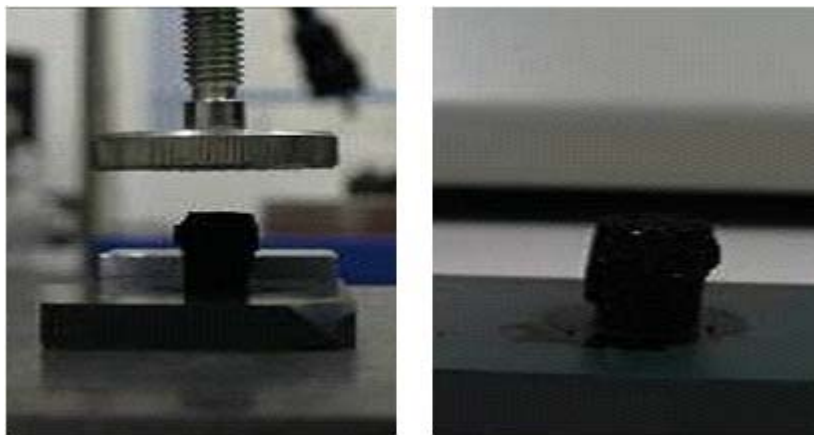


Figura 6.29: Amostras após o teste de compressão: (c) I3\_20kN e (d) I3\_30kN.

## 7 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir nas seguintes conclusões:

Foi possível obter filtros de carvão ativado, utilizando para sua conformação agentes ligantes constituídos de soluções poliméricas de 4 diferentes tipos denominados Poliuretano *Soft* e *Hard* e Poliacrilato *Soft* e *Hard*. Na sua caracterização como elemento filtrante, foi possível verificar:

- i) Utilizando Poliuretano *Soft* como ligante uma maior remoção de cloro é alcançada.
- ii) A remoção de cloro das amostras feitas com carvão ativado de granulometria grosseira aumenta quando a quantidade de ligante na amostra é diminuída.
- iii) A remoção do cloro aumenta com o aumento da força de prensagem.
- iv) As amostras feitas com carvão ativado de granulometria fina e prensadas com 10 e 20kN apresentaram 100% de remoção de cloro durante todo o teste.
- v) A redução do tamanho das partículas do carvão ativado aumenta a remoção de cloro.
- vi) A densidade, a pressão de gotejamento através do filtro e a remoção de cloro aumentam e a porosidade total e o diâmetro médio de poros diminuem quando a força utilizada para prensar as amostras é maior.
- vii) O tamanho dos poros e a porosidade total têm influência sobre a remoção de cloro e são dependentes entre si.
- viii) A amostra I2FG\_10kN apresentou uma eficiência muito boa nos testes de remoção de cloro de longa duração e depois de 220 litros de solução

de cloro passando pelo filtro a remoção de cloro se manteve superior a 95% e apresentou uma remoção de cloro tão boa quanto a amostra comercial kx.

- ix) Diminuindo a espessura da parede dos elementos filtrantes a remoção do cloro diminui.
- x) A macroporosidade é influenciada pela força de prensagem tanto para partículas de carvão ativado finas quanto para as grosseiras, enquanto mesoporosidade é influenciada pela força de prensagem somente para partículas finas de carvão ativado.
- xi) A melhor amostra foi aquela produzida com poliuretano *Soft* (TUBICOAT® PUS) como ligante, carvão ativado de granulometria fina (KEC#100-325), um teor intermediário de ligante e prensada com 10kN.



## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- i) Uma melhor padronização na preparação das amostras, tanto na mistura quanto na prensagem das mesmas, para garantir uma melhor reprodutibilidade dos resultados;
- ii) Confeccionar amostras com formulações intermediárias para poder verificar a real tendência dos resultados;
- iii) Confeccionar amostras I2 com pressão de compactação de 10 e 30kN;
- iv) Implementar uma melhor configuração no sistema para realização dos testes de remoção de cloro com o intuito de minimizar falhas nas medições, principalmente nos testes de longa duração;
- v) Fazer um estudo mais aprofundado da influência da porosidade total e do diâmetro dos poros na remoção de cloro.

## 9 REFERÊNCIAS

- [1] World Health Organization. Implementation of the Global Strategy for Health for All by the Year 2000. WHO, Geneva (1993);
- [2] Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., Hassell, D.G.. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 155 (2009) 1-18.
- [3] Boutilier, L., Jamieson, R., Gordon, R., Lake, C., Hart, W.. Adsorption, sedimentation, and inactivation of E. coli within wastewater treatment wetlands. **Water Research**, 43 (2009) 4370 - 4380.
- [4] Shannon, K.E., Lee, D.-Y., Trevors, J.T., Beaudette, L.A.. Application of real-time quantitative PCR for the detection of selected bacterial pathogens during municipal wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, 382 (2007) 121-129.
- [5] Ellouze, M., Saddoud, A., Dhouib, A., Sayadi, S.. Assessment of the impact of excessive chemical additions to municipal wastewaters and comparison of three technologies in the removal performance of pathogens and toxicity. **Microbiological Research**, 164 (2009) 138 - 148.
- [6] Asano, T., Cotruvo, J.A.. Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. **Water Research**, 38 (2004) 1941-1951.
- [7] United Nations Conference on Environment and Development (UNCED). *Agenda 21: Programme of Action for Sustainable Development*. Chapter 18. Protection of the Quality and Supply of Freshwater Resources (1992);
- [8] Teunis, P.F.M., Rutjes, S.A., Westrell, T., de Roda Husman, A.M.. Characterization of drinking water treatment for virus risk assessment. **Water Research**, 43 (2009) 395 - 404.
- [9] Wéry, N., Lhoutellier, C., Ducray, F., Delgenès, J.-P., Godon, J.-J.. Behaviour of

pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR. **Water Research**, 42 (2008) 53 – 62.

[10] Sánchez-Monedero, M.A., Aguilar, M.I., Fenoll, R., Roig, A.. Effect of the aeration system on the levels of airborne microorganisms generated at wastewater treatment plants. **Water Research**, 42 (2008) 3739 – 3744.

[11] Reinoso, R., Torres, L.A., Bécares, E.. Efficiency of natural systems for removal of bacteria and pathogenic parasites from wastewater. **Science of the Total Environment**, 395 (2008) 80 – 86.

[12] World Health Organization. *Guidelines for Drinking- Water Quality*, 2nd edn, Volume I-Recommendations. WHO, Geneva (1993);

[13] World Health Organization. *Guidelines for Drinking- Water Quality*, 2nd edn, Volume 2-Health Criteria and other supporting information. WHO, Geneva (1996);

[14] Winfrey, B.K., Strosnider, W.H., Nairn, R.W., Strevett, K.A.. Highly effective reduction of fecal indicator bacteria counts in an ecologically engineered municipal wastewater and acid mine drainage passive co-treatment system. **Ecological Engineering**, 36 (2010) 1620–1626.

[15] R.M. Clark *et al.* In *Safety of Water Disinfection: Balancing Chemical & Microbial Risks* (G.F. Craun ed.), pp. 181-198. ILSI Press, Washington, DC (1993);

[16] Warton, B., Heitz, A., Joll, C., Kagi, R.. A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated Waters. **Water Research**, 40 (2006) 2877 – 2884.

[17] Winward, G.P., Avery, L.M., Stephenson, T., Jefferson, B.. Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles. **Water Research**, 42 (2008) 483 – 491.

[18] Narkis, N., Armon, R., Offer, R., Orshanski, F., Friedland, E.. Effect of suspended solids on wastewater disinfection efficiency by chlorine dioxide. **Water Research**, 29, (1995) 227-236.

- [19] J.C. Morris. *Health perspective in the oxidative treatment of water for potable supply*. National Institute for Water Supply, Leidschendam, the Netherlands (1982);
- [20] Junli, H., Li, W., Nanqi, R., Fang and Juli, M.. Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. **Water Research**, 31 (1997) 607-613.
- [21] <http://www.lenntech.com/water-disinfection/disinfectants-chlorine.htm>;
- [22] Shin, C.-H., Johnson, R.. Development and module design of a novel membrane process for the removal of chlorine and its associated forms from wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 15 (2009) 613–617.
- [23] Hua, G., Reckhow, D.A.. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. **Water Research**, 41 (2007) 1667 – 1678.
- [24] Gagnon, G.A., Rand, J.L., O’Leary, K.C., Rygel, A.C., Chauret, C., Andrews, R.C.. Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinkingwater biofilms. **Water Research**, 39 (2005) 1809–1817.
- [25] Crebelli, R., Conti, L., Monarca, S., Feretti, D., Zerbini, I., Zani, C., Veschetti, E., Cutilli, D., Ottaviani, M.. Genotoxicity of the disinfection by-products resulting from peracetic acid- or hypochlorite-disinfected sewage wastewater. **Water Research**, 39 (2005) 1105–1113.
- [26] Huang, H., Young, T.A., Jacangelo, J.G.. Chlorine-induced permeability recovery for low-pressure membrane filtration of natural waters. **Journal of Membrane Science**, 325 (2008) 50–57.
- [27] Ndiongue, S., Huck, P.M., Slawson R.M.. Effects of temperature and biodegradable organic matter on control of biofilms by free chlorine in a model drinking water distribution system. **Water Research**, 39 (2005) 953–964.
- [28] Jegatheesan, V., Kim, S.H., Joo, C.K., Baoyu, G.. Evaluating the effects of granular and membrane filtrations on chlorine demand in drinking water. **Journal of Environmental Sciences**, 21 (2009) 23–29.

- [29] V. Magee, BSc.; PhD. Thesis - London university, 1955;
- [30]  
[http://www.pollardwater.com/pdf/pdf\\_web\\_manuals/AWWARF\\_Dechlor\\_Guides\\_Pollard\\_dmb.pdf](http://www.pollardwater.com/pdf/pdf_web_manuals/AWWARF_Dechlor_Guides_Pollard_dmb.pdf);
- [31] J. L.Kovach, North American Carbon Inc.; Activated Carbon Dechlorination - Industrial Water Engineering - Oct./Nov. 1971; Pg 30-32;
- [32] Roop Chand Bansal, Jean - Baptiste Donnet, Fritz Stoeckli Active Carbon (1988);
- [33] Engineered Materials Handbook; Ceramic and Glasses - Volume 4 1991 (U.S.A.: ASM International);
- [34] Chinn R; Ceramography: Preparation and Analysis of Ceramic Microstructures 2002 (U.S.A.: ASM International);
- [35] [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0521513\\_08\\_cap\\_04.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0521513_08_cap_04.pdf);
- [36] Manual do Equipamento Pascal 440, seção 1, página 6-9;
- [37] Callister W; Materials Science and Engineering an Introduction 2003 (U.S.A.: John Wiley & Sons, Inc.) 6th edition;
- [38] Jankowsaka, Helena; Swiatkowski, Andrei; Choma, Jerzy - Active Carbon - 1989;
- [39] Wigmans, T.; Carbon 1989, 27, 13;
- [40] Bokros, J.C. in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1969;
- [41] Contreras, M.S., Paez, C.A., Zubizarreta, L., Léonard, A., Blacher, S., Olivera-Fuentes, C.G., Arenillas, A., Pirard, J.-P., Job, N.. A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides.

**Carbon**, 48 (2010) 3157 – 3168.

[42] Namasivayam, C., Kadirvelu, K.. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activations methods. *Bioresource Technology*, 62 (1997) 123-127.

[43] Blackman, J.M., Patrick, J.W., Arenillas, A., Shi, W., Snape, C.E.. Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage. *Carbon*, 44 (2006) 1376–1385.

[44] Maciá-Agulló, J.A., Moore, B.C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A.. Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42 (2004) 1367–1370.

[45] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A.. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 262 (2003) 194–199.

[46] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D.. Beneficial effects of phosphoric acid as an additive in the preparation of activated carbon fibers from Nomex aramid fibers by physical activation. **Fuel Processing Technology**, 77–78 (2002) 237– 244.

[47] Nowicki, P., Pietrzak, R.. Carbonaceous adsorbents prepared by physical activation of pine sawdust and their application for removal of NO<sub>2</sub> in dry and wet conditions. *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5802–5807.

[48] Matos, J., Labady, M., Albornoz, A., Laine, J., Brito, J.L.. Catalytic effect of KOH on textural changes of carbon macro-networks by physical activation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 228 (2005) 189–194.

[49] Yang, T., Lua, A.C.. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267 (2003) 408–417.

[50] Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marína, F., López-Ramn, M.V., Alvarez-Merino, M.A.. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce

activated carbons. *Carbon*, 39 (2001) 1415–1420.

[51] Jenner, G.. Comparative study of physical and chemical activation modes. The case of the synthesis of  $\beta$ -Amino derivatives. *Tetrahedron*, 52 (1996) 13557-13568.

[52] Vilaplana-Ortego, E., Maciá-Agulló, J.A., Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A.. Comparative study of the micropore development on physical activation of carbon fibers from coal tar and petroleum pitches. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (2008) 125–132.

[53] Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., Mjalli, F.S.. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, xxx (2010) xxx–xxx.

[54] Williams, P.T., Reed, A.R.. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. ***Biomass and Bioenergy***, 30 (2006) 144–152.

[55] Alcañiz-Monge, J., Illán-Gómez, M.J.. Insight into hydroxides-activated coals: Chemical or physical activation? ***Journal of Colloid and Interface Science***, 318 (2008) 35–41.

[56] Azevedo, D.C.S., Araújo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L.. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. ***Microporous and Mesoporous Materials***, 100 (2007) 361–364.

[57] Zhao, N., He, C., Jiang, Z., Li, J., Li, Y.. Physical activation and characterization of multi-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from methane. ***Materials Letters***, 61 (2007) 681–685.

[58] Tseng, R.-L.. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation. ***Journal of Hazardous Materials***, 147 (2007) 1020–1027.

- [59] Taer, E., Deraman, M., Talib, I.A., Umar, A.A., Oyama, M., Yunus, R.M.. Physical, electrochemical and supercapacitive properties of activated carbon pellets from pre-carbonized rubber wood sawdust by CO<sub>2</sub> activation. **Current Applied Physics**, 10 (2010) 1071–1075.
- [60] MOLINA-SABIO, M., Rodríguez-Reinoso, F., Caturla, F., Sells, M.J.. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon**, 33 (1995) 1105-1113.
- [61] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A.. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 262 (2003) 179–193.
- [62] Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W.. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 82 (2008) 279–285.
- [63] Sun, K., Jiang, J.C.. Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam. **Biomass and Bioenergy**, 34 (2010) 539-544.
- [64] Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O., Bellat, J.-P.. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 82 (2008) 70–77.
- [65] Şentorun-Shalaby, C., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L., Sarıcı, C.. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. **Microporous and Mesoporous Materials**, 88 (2006) 126–134.
- [66] Siyasukh, A., Maneeprom, P.M., Larpkiattaworn, S., Tonanon, N., Tanthapanichakoon, W., Tamon, H., Charinpanitkul, T., Rodríguez-Reinoso, F., Pastor, A.C., Marsh, H., Martínez, M.A.. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part II: physical activation processes. **Carbon**, 38 (2000) 379–395.
- [67] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G.. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid



dye adsorption. **Chemosphere**, 56 (2004) 493–501.

[68] Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V.. Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air. **Fuel Processing Technology**, xxx (2010) xxx–xxx.

[69] Kopac, T., Toprak, A.. Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32 (2007) 5005 – 5014.

[70] Feng-Chin Wu, F.-C., Ru-Ling Tseng, R.-L., Juang, R.-S.. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. **Separation and Purification Technology**, 47 (2005) 10–19.

[71] Teng, H., Wang, S.-C.. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. **Carbon**, 38 (2000) 817–824.

[72] Vargas, J.E., Gutierrez, L.G., Moreno-Piraján, J.C.. Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, xxx (2010) xxx–xxx.

[73] Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoglu, B., Tümsek, F.. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, xxx (2010) xxx–xxx.

[74] Carrott, P.J.M., Suhas, Ribeiro Carrott, M.M.L., Guerrero, C.I., Delgado, L.A.. Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO<sub>2</sub> or steam of kraft and hydrolytic lignins. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 82 (2008) 264–271.

[75] Zhang, J., Fu, H., Lv, X., Tang, J., Xu, X.. Removal of Cu(II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process. **Biomass and Bioenergy**, xxx (2010) 1–9.

[76] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón,

J.M.D.. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. **Carbon**, 40 (2002) 1493–1505.

[77] Nowicki, P., Pietrzak, R., Wachowska, H.. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. **Catalysis Today**, 150 (2010) 107–114.

[78] AHMADPOUR, A., Do, D.D.. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, 34 (1996) 471-479.

[79] Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L.. Using alkali metals to control reactivity and porosity during physical activation of demineralised kraft lignin. **Carbon**, 47 (2009) 1012–1017.

[80] Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., Mjalli, F.S.. Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by  $ZnCl_2$  and physical activation for methane adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, xxx (2010) xxx–xxx.

[81] [HTTP://www.iitk.ac.in/infocell/iitknewhtml/storynvermainimage001.gif](http://www.iitk.ac.in/infocell/iitknewhtml/storynvermainimage001.gif);

[82] Tarkovska, I.A; Strazhesko, D.N., and Goba, W.E., Adsorbtsya, *Adsorbentry*, 5, 3, 1977;

[83] Brydson, J.A.; *Plastic Materials*; 6<sup>th</sup> Edition ,(1995);

[84] Oertel, Günter – *Polyurethane Handbook* - 2<sup>nd</sup> Edition; Hanser Publishers, New York (1993);

[85] J.W. Nemeč and L. Kirch, in M. Grayson, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., Vol. 15, (1981), pp. 346–376;

[86] A. Aizpuru, L. Malhautier , J. C. Roux, J. L. Fanlo; Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon.