



UNIVERSIDADE PARANAENSE – UNIPAR  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL – SEMIPRESENCIAL

**UNIVERSIDADE PARANAENSE – UNIPAR  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL  
SEMIPRESENCIAL**

**Obtenção de carvão ativado proveniente de folhas e botões de Cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*) impregnado com prata e cobre para aplicação no tratamento de água com fins bactericidas.**

Maikel Gabiati Siqueira, maikel.siqueira@edu.unipar.br

Almir Felipe Dos Santos Cardoso, almir.cardoso@edu.unipar.br

Adriana Dias Martins Ferrarezi, adridias@prof.unipar.br

**TOLEDO**

**2021**

### Resumo

O carvão ativado é um material carbonáceo de elevada porosidade e área superficial sendo um dos principais materiais empregados como adsorvente em filtros de água. A indústria utiliza-se de prata impregnada no para dificultar o desenvolvimento de micro-organismos na superfície do carvão. Este trabalho teve por finalidade utilizar o cravo da índia, para a produção do carvão ativado, utilizou-se o cravo da índia e para ativação utilizou-se o reagente químico NaOH (proporção 1:4 m/m). O tempo médio de impregnação foi de 20 minutos sob agitação. Para o processo de queima, utilizou-se a temperatura de 600 °C, tempo de permanência 2h30 e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A impregnação foi realizada por aquecimento com agitação, secura e tratamento térmico em mufla. Algumas caracterizações do efluente pre e pós tratamento seguiram os métodos preconizados da Standard Methods for the Examination of the Water and Wastewater (SMEWW). O carvão obtido apresentou pH residual de 9,65, classificando o material como um carvão básico. O potencial de carga zero, descreve um  $pH_{PCZ}$  de 8,0 para ambos os materiais, tanto o carvão ativado (CA) quanto o carvão ativado com metais (CAM). A análise de espectroscopia de infravermelho descreve a modificação dos grupamentos superficiais do material. Os testes microbiológicos com ambos materiais se apresentaram satisfatórios, com taxas de redução >99% da atividade microbiana. Além da redução da carga biológica, o tratamento com o carvão apresentou diminuição da carga orgânica e de parâmetro físico-químicos. O teste de lixiviação de metais, descreve que os níveis de metais presentes no tratamento encontram-se dentro dos limites preconizados. Neste contexto objetivou-se avaliar o impacto da impregnação da prata e cobre na superfície de carvão ativado de cravo da índia (*Syzygium aromaticum*) e a capacidade de inativação/remoção do *Escherichia coli*, por meio filtrante de água contaminada com a bactéria em questão, também será avaliado os padrões da água pós filtragem e seus parâmetros de acordo com a portaria da CONAMA n° 430, para o tratamento de água para seu posterior despejo em leitos de água doce.

**Palavras-chaves:** atividade antimicrobiana, efluente, coliformes, carvão ativado, cravo da índia

## 1. INTRODUÇÃO

Embora o Brasil apresente um grande volume de água superficial, a escassez desta ainda é um problema. Estas águas se encontram mal distribuídas em todo o território brasileiro, sendo que grande parte estão presentes em níveis subterrâneos (PAZ, TEODORO E MENDONÇA 2000). Esta vasta abundância de água não livra o país de problemas de escassez, fato atribuído as demandas que incluem intensificação do consumo nas indústrias, à agricultura e à urbanização desordenadas, que concorrem com os usos básicos: higiene, preparo de alimentos e dessedentação (REBOUÇAS, 1999; CARMO, 2002; VASCONCELOS, 2002), fatores que degradam a qualidade dos recursos hídricos afetando assim a quantidade efetiva de água disponível para seus usos múltiplos.

O problema de contaminação dos recursos hídricos e dos mananciais de abastecimento público por rejeitos oriundos das atividades humanas tem sido um dos maiores fatores de risco para a saúde da população, especialmente nas regiões onde as condições de saneamento e suprimento de água não são adequadas (BRASIL, 2003). Tais contaminações podem acarretar problemáticas a todas as formas de vida causadas por organismos patógenos e substâncias químicas, como metais pesados, agrotóxicos e metabólitos de medicamentos, doenças como diarreia, amebíase, cólera, leptospirose, disenteria bacteriana, hepatite A, rotavírus dentre outras podem ser encontradas em águas com falta de tratamento adequado.

Estas doenças causadas por alguns vírus, bactérias e parasitas estão diretamente relacionadas com os níveis de contágio dos corpos hídricos, visto que estas são excretadas pelas fezes de indivíduos infectados que são introduzidas no meio ambiente pelo lançamento do esgoto doméstico e/ou por derivados de seu tratamento como: Iodo de esgoto e esgoto tratado, contaminando o solo, a água do mar, as águas estuárias e as de rio (KAGEYAMA et al., 2003; SILVA et al., 2007; HARAMOTO et al., 2007; KITAJIMA et al., 2009; KUO et al., 2010; SIMMONS; KUO; XAGORARAKI, 2011). O tratamento destas porções de águas contaminadas gera grande interesse de pesquisa, principalmente para o desenvolvimento de formas de tratamentos baratas e com eficiência. Os processos utilizados para o tratamento que estão disponíveis hoje são em muitas vezes insuficientes para a remoção desses patógenos (LIPP, 2005; RAJTAR et al., 2008; SIMMONS; XAGORARAKI, 2011).

Com a necessidade da remoção de micro-organismos várias técnicas de tratamento foram empregadas e desenvolvidas, dentre elas temos como por membranas microporosas (LAPOLLI et al., 1997), zeólitas (ALVES, 2008), resinas de troca iônica (RIANI, 2008), filtração em carvão ativado (ARCHER, 2001), entre outras. São técnicas aprimoradas para quantificação de organismos diversos que se mantêm em constante e rápida evolução, o que torna mais rigorosos os padrões de potabilidade (CEBALLOS et al., 2009).

A adsorção é processo em que há retenção de moléculas ou íons nas superfícies de partículas sólidas. Essa retenção ocorre por interações entre os chamados adsorventes e adsorvatos. Algumas características do carvão ativado que irão definir a capacidade de adsorver compostos, tais como: teor de cinzas, densidade, área superficial, dimensão, granulometria, tipo de ativação, presença de grupos funcionais e estrutura interna dos poros (EL-HENDAWY, 2003).

Dependendo do tipo de ativação, as interações que ocorrem em sua superfície são classificadas como fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). As forças de dispersão envolvidas na fisissorção incluem as forças de van der Waals (interações de dispersão ou dipolo induzido e interações dipolo-dipolo). A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física depende da polaridade da superfície do sólido, devido à adsorvidade e da dispersão de seus sítios ativos (MAURIN, 2014).

Já na quimissorção o adsorvato é fixado fortemente à superfície do adsorvato por meio de interações (ligações químicas covalentes) e assim ocupam sítios que potencializam seu número de coordenação com o substrato (WANG et al., 2015).

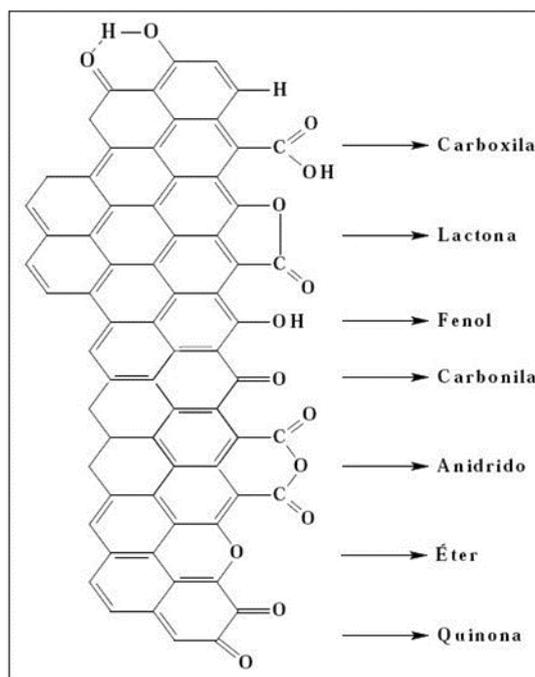


Figura 1: Estrutura de grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado. Fonte: Adaptado de NUNEZ (2009).

Dentre os materiais adsorventes, o carvão ativado (CA) apresenta excelentes propriedades de remoção de impurezas dissolvidas em soluções, tais propriedades estão atreladas à sua grande área superficial. Os carvões são materiais carbonáceos porosos com estrutura cristalina não grafítica, o qual sofreu um processo para um considerável aumento de sua área superficial interna que tem uma estrutura de 500 a 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma rede, com canais grandes e pequenos. Esses canais dão origem aos diversos tipos e tamanhos de poros existentes em um carvão. Quanto o mesmo é ativado, o material carbonáceo sofre oxidação parcial nas paredes dos canais pré-existentes, desenvolvendo, assim, uma área superficial elevada. Para ser considerado um carvão ativado, a área e a porosidade desenvolvida nesse material devem ser superior à de seu precursor (Claudino, 2003).

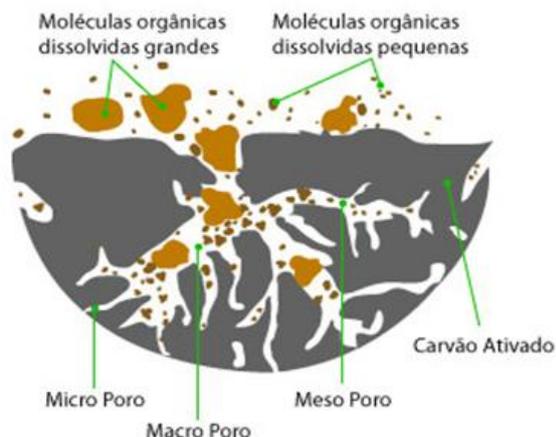


Figura 2: Funcionamento básico do carvão ativado. Fonte: Da Silva, D. F. M. (2017).

Para a produção de um bom carvão ativado, uma das etapas de grande importância é a escolha do precursor. O mesmo deve apresentar um alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, a fim de obter um material com alta área superficial e possuir bons rendimentos. Diversos materiais podem ser utilizados como precursores, desde materiais virgens até uma grande variedade de resíduos que possuem as características necessárias para a produção de carvão ativado de alta qualidade. Alguns dessas matérias incluem cascas e sementes de frutas, materiais lenhosos, depósitos de resíduos agrícolas e ossos de animais (TAY; UCAR; KARAGÖZ, 2009). Vários subprodutos agrícolas têm sido utilizados para a produção de carvão ativado por serem renováveis e de baixo custo, como bagaços de soja, sementes de abóbora, sabugo de milho, cascas de coco (OKMAN et al., 2014).

Compostos cuja presença são capazes de inibir ou mesmo matar certos micro-organismos são genericamente denominados materiais antimicrobianos. Os metais de transição são utilizados como agentes antimicrobianos, pois apresentam toxicidade para micro-organismos. Compostos de metais antimicrobianos são aplicados na indústria, agricultura e saúde. Essas inovações foram possíveis pela descoberta de metais que desestabilizam biofilmes resistentes a antibióticos, exercem atividade bactericida sinérgica com outros biocidas, inibem as vias metabólicas de um modo seletivo e matam bactérias multirresistentes (LEMIRE; HARRISON; TURNER, 2013).

Metais como a prata (Ag), cobre (Cu), ouro (Au), titânio (Ti) e zinco (Zn) possuem ação antimicrobiana. Estudos *in vitro* revelaram que nanopartículas metálicas inibem várias espécies microbianas (DIZAJ et al., 2014).

Dentre estes agentes, os com maior potencial são aqueles compostos por sais de prata, que são capazes de liberar íons do metal. A atividade antimicrobiana da prata vem sendo estudada de diferentes formas, incluindo íons, metais e matérias nanoestruturadas. Tem sido utilizado na imobilização de diferentes materiais de suporte, na indústria farmacêutica e no tratamento de água (AKHIGBE, 2016).

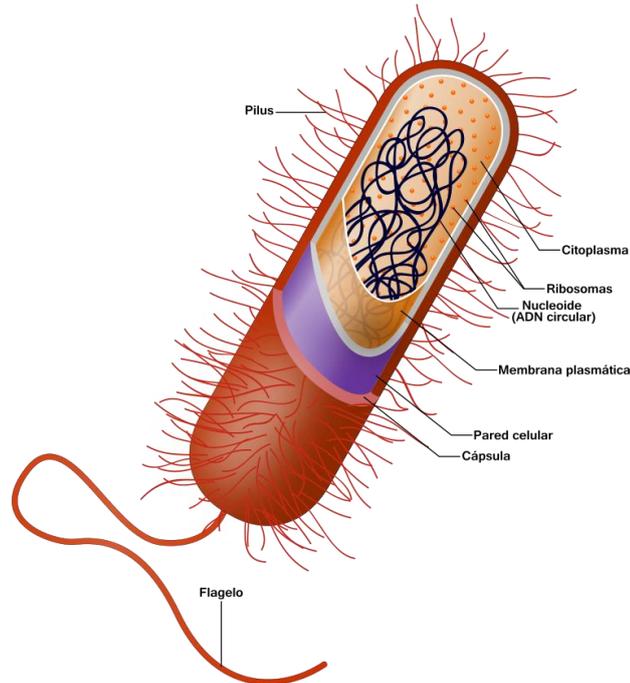


Figura 3: Estrutura celular de uma bactéria. Fonte: Ali Zifan (2015).

Além de muitas ligas metálicas estarem associadas ao carvão ativado no processo de filtração de água, a impregnação de metais à superfície do carvão tem um grande potencial de ação antimicrobiana. O carvão ativado em questão no presente trabalho será impregnado com metais de prata e cobre em concentração já pré-estabelecida de 1% de cada metal e será utilizado para filtragem de água contaminada com Coliformes totais e coliformes fecais para determinar a ação antimicrobiana do carvão ativado associado aos metais já destacados. O objetivo do mesmo é verificar a eficácia do carvão ativado (CA), e do carvão ativado com metais (CAM), e verificar a qualidade final da água seguindo a normativa da CONAMA nº 430.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais e reagentes

Como base para nosso trabalho, utilizamos o cravo da Índia (*Syzygium aromaticum*). Adquirimos esse produto em uma loja comercial de produtos naturais localizada na cidade de Toledo-PR. Todos os reagentes utilizados para o estudo possuem grau analítico, assim com as vidrarias e equipamentos. Ácido clorídrico P.A. (37%), Neon; Hidróxido de sódio P.A. (98%), Reatec; Nitrato de prata P.A. (99,8%), Reatec; Sulfato de cobre P.A. (99%), Biotec; Estufa (420/8D), Ethik technology; Mufla (318.24D), Quimis; pHmetro (PHB 500), Meter; Agitador magnético (Q261A11), Quimis; Bomba a vácuo (TE-058), Tecnal; Balança Semi Analítica (Mod. 300), Nova Ética.

### 2.2. Preparo da matéria-prima

Para remoção do percentual de água, o material foi espalhado em forma de alumínio e levado em estufa de circulação por 24 horas a 105°C para secagem total. Após o processo de secagem, o cravo passou por um processo de moagem e peneiramento para obtenção de partículas de tamanho conhecido (32 a 60 mesh). O material seco e peneirado foi pesado, para determinação do rendimento de massa seca e produto final (carvão ativado).

### 2.3. Obtenção do carvão ativado

#### 2.3.1. Ativação química

O material precursor foi submetido a uma ativação química com hidróxido de sódio. As amostras foram impregnadas com uma solução de NaOH (3,125 mol/L) na proporção de 1:4 (m/v) de pó moído de cravo da Índia. A mistura do material precursor e a solução de hidróxido de sódio foram mantidas em agitação em chapa agitadora (Visatom) sem auxílio de aquecimento com agitação constante por 20 minutos. Após o período pretendido, a solução foi filtrada com o auxílio de um aparato de filtragem e o sobrenadante retido nos filtros foram levados a estufa de circulação e aquecimento a 110 °C por 18 horas.

#### 2.3.2. Carbonização

Para etapa de pirolise e obtenção do carvão ativado, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de cerâmica com tampa e foram levadas a mufla para o processo de queima. As amostras permaneceram na mufla por 2h30min dividindo o aquecimento e três rampas 200; 400 e 600 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até o marco final da rampa. O carvão obtido foi macerado, e o excesso do agente ativante removido com o auxílio de uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L em uma proporção de 10% para cada 200 mL de água deionizada utilizada na lavagem, até pH constante. O material foi seco, peneirado (40 mesh) e pesado.

### 2.3.3. Impregnação com metais

A impregnação com metais foi realizada a partir das soluções Nitrato de Prata e Sulfato de Cobre na concentração de 1%. Em balão de fundo chato de 250 mL, pesou-se 50 g do cartão ativado e adicionou-se 100 mL da solução preparada, na proporção 1:2 (m/v). Levou-se o balão para agitação por 24 horas a 100°C, após esse período, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e levadas a estufa por 18 horas a 105°C para completa secagem. Por último, levou-se em mufla por 03h30min a 550°C para tratamento térmico, (Kempf, 2010).

### 2.4. Caracterização do carvão

Com intuito de obter informações referentes à estrutura e composição dos materiais, utilizaram-se técnicas para caracterização. Esta caracterização foi constituída por:

Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) por ATR na faixa de 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ ;

Ponto de carga zero (PCZ) para verificar o ponto da carga neutra do pH, preparou-se uma solução de KCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, ajustou-se o pH<sub>inicial</sub> entre 2 e 10 pela adição de soluções de NaOH e HCl. Adicionou-se 50 mL de solução em 50 mg de cada material, deixou-se sobre agitação constante durante 24 horas, ao final desse período as amostras foram filtradas e medido os valores do pH<sub>final</sub> de cada filtrado. O valor do PCZ foi determinado, onde o pH<sub>final</sub> da solução se manteve constante, ou seja, pH<sub>final</sub> - pH<sub>inicial</sub> é igual a zero.

### 2.5. Caracterização do efluente

Para determinação dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos as amostras de efluente pré e pós tratamento foram analisadas nas dependências do laboratório de qualidade de água da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Toledo-PR,

Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos e microbiológicos.

Parâmetros	Unidad	LQM	Metodologia
Coliformes Fecais ( <i>E.coli</i> )	NMP/100mL	-	SMEWW - Método: 9223-B
Coliformes Totais	NMP/100mL	-	SMEWW - Método: 9223-B
Cor Verdadeira	PtCo	6,00	MQA-06
Cor Aparente	PtCo	6,00	MQA-06
Demanda Química de Oxigênio	mg/L	-	SMEWW - Método: 5220-D
Dureza Total	mg/L	5,00	SMEWW – Método: 2340-C
pH**	-	1,00	SMEWW - Método: 4500 H+
Turbidez	NTU	0,62	SMEWW - Método: 2130 A, B

Com o intuito de avaliar os níveis de metais lixiviados após o tratamento com os materiais, realizou-se a análise para determinação através da técnica de espectrometria de

emissão óptica com plasma acoplado, em um analisador Perkim Elmer modelo (optima 8000).

## **2.6. Teste em função do tempo e massa**

Para determinação inicial do modelo de tratamento, foram propostas duas técnicas de remoção, teste de contato em agitador magnético e teste de contato em coluna. Para o primeiro modelo, 500 mg do carvão ativado foi adicionado em 20 mL de efluentes sob agitação por 20 minutos a temperatura ambiente, essas amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e o filtrado coletado para posterior análise. No segundo modelo 500 mg de carvão ativado foi adicionado em seringas de 20 mL contendo algodão prensado na saída para formação de um filtro, e à esta coluna adicionou-se 20 mL de efluente permitindo a percolação por 1 hora por processo gravitacional, recolhendo o filtrado em um recipiente para análise.

Após a determinação do melhor modelo experimental, avaliou-se a melhor condição massa/efluente para remoção da carga de microrganismos. Variou-se a massa de carvão ativado com e sem metais (0,025; 0,050; 0,100; 0,200; 0,300 e 0,400 gramas) e manteve-se o volume de efluente. O filtrado foi coletado e avaliado a melhor condição de remoção.

Baseado na melhor condição de massa de carvão ativado, avaliou-se a relação tempo/efluente para remoção da carga de microrganismos. Manteve-se o volume e a proporção de massa encontrada no teste anterior e variou-se o tempo de contato (10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos). O filtrado foi coletado e avaliado a melhor condição de remoção.

## **2.7. Análises microbiológicas**

Os métodos analíticos enzimáticos de enumeração de microrganismos podem ser realizados em multi-tubos ou multi-poços (American Public Health Association, 1998). Para o sistema multi-poços a empresa IDEXX Laboratories, Inc. apresenta a tecnologia Quanti-Tray® que se aplica a análises de água (Edberg et al., 1990). O meio de cultura desenvolvido para o microrganismo é solubilizado em 100 mL de amostra, contemplando os fatores de diluição. A suspensão é vertida para um tabuleiro de incubação constituído de 97 poços individuais, e incubada à temperatura adequada, este sistema é fechado a vácuo o que impede a ocorrência de contaminação da amostra. Os resultados são lidos diretamente do tabuleiro e a determinação do NMP por 100mL de amostra é feito com base em uma tabela fornecida pela empresa IDEXX, a vantagem desta técnica é que a mesma não necessita de preparação de matérias ou meios de cultura tornando-a uma técnica mais eficiente que as mais clássicas (Chihara et al., 2005).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1. Obtenção do carvão ativado**

O processo de preparo e ativação química do cravo, demonstrou-se satisfatório ao obter-se um material com características favoráveis ao processo de queima. A ativação

química com NaOH propicia diminuição dos grupamentos fenólicos, devido ao processo de mercerização o qual altera a estrutura morfológica e fina das fibras além da conformação das cadeias de celulose.

Em seguida, realizou-se a queima do material em forno mufla, empregando-se na primeira etapa uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 200 °C por 50 minutos, para promover uma de gaseificação lenta do precursor. A taxa de aquecimento foi mantida em 10 °C/min, porém, a temperatura teve outros dois patamares em 400 °C e por fim 600 °C, ambos permanecendo um total de 50 minutos. Concomitante a essa etapa, o reagente químico atua como um agente desidratante, favorecendo a eliminação de hidrogênio e oxigênio, ajudando a diminuir a perda de materiais voláteis e alcatrão, contribuindo para o aumento da quantidade de carbono fixo, ou seja, promovendo um maior rendimento da reação. (DÍAZ-DÍEZ, M.A et al)

Após o processo de pirólise do carvão, o mesmo apresentou um pH residual de 12,52, para tal, fez-se necessário a lavagem para remoção do excesso de NaOH. Após sucessivas lavagens, o carvão apresentou um pH residual de 9,65, caracterizando o material como um carvão ativado básico.

Após o processo de lavagem o carvão foi seco em estufa a 110 °C por 18 horas, sua massa após todos os processos foi de 82,67 g, pressuposto que inicialmente a massa total no início do processo era de 578,16 g de cravo seco, apresentando um rendimento de 14,30%.

### **3.2. Impregnação de Prata e Cobre no Carvão Ativado**

A concentração utilizada para a impregnação do carvão ativado foi de 1% de metais em solução aquosa (m/m) e foi escolhida baseada na literatura, como Dizaj et al. (2014) que citam a eficiência antimicrobiana de nanopartículas de Ag, ZnO e CuO. Todas apresentam eficiente atividade antimicrobiana, contudo, as nanopartículas de Ag apresentam resultados satisfatórios em menores concentrações quando comparadas as concentrações das nanopartículas de ZnO e CuO.

### **3.3. Espectrometria de infravermelho**

Com o intuito de acompanhar o processo de ativação e queima do carvão, foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de cravo ativado quimicamente, carvão ativado após a queima antes da neutralização e carvão neutralizado. Observa-se uma diminuição da banda em 3300 cm<sup>-1</sup> devido a presença de estiramentos axiais de OH, para o espectros do carvão ativado neutralizado não é possível identificar esta banda, devido à modificação e queima do material, os quais podem promover a diminuição de grupamentos fenólicos devido à mercerização e decomposição das celuloses, hemiceluloses e ligninas. Para o cravo ativado com hidróxido, é ainda possível identificar as bandas em 2920 e 2845 cm<sup>-1</sup> referentes a C-H alifáticos, os quais não são identificados nos espectros de carvão com e sem neutralização, comprovando que ocorre uma modificação na superfície do material. Observam-se bandas em 1440 cm<sup>-1</sup> características de ligação C=C.

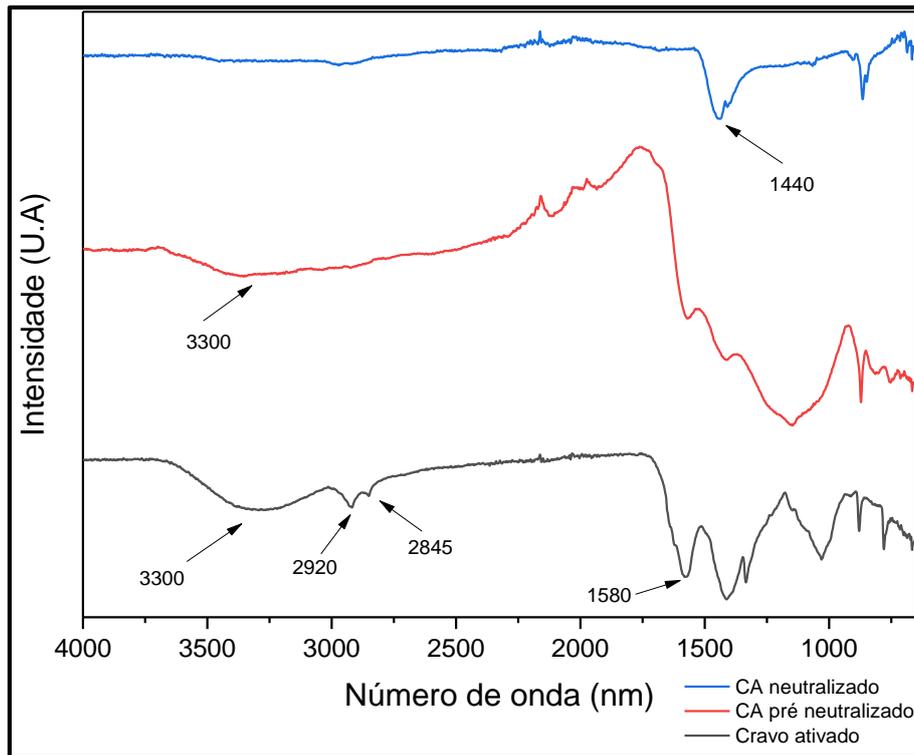


Figura 4: Espectro de infravermelho para as amostras de botões de cravo ativado quimicamente com hidróxido de sódio, carvão ativado após a queima antes da neutralização, e carvão ativado neutralizado.

### 3.4. Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Os carvões ativados são matérias que apresentam caráter anfótero sendo dependentes do pH da solução. Durante o processo de ativação, dependendo da extensão da oxidação da superfície da fonte rica em carbono, duas formas de carvão ativado podem se formar: H ou L. o tipo H assume uma carga positiva sobre a água, podendo adsorver substâncias ácidas e são hidrofóbicos; já os do tipo L, assumem carga negativa em água podendo neutralizar bases fortes e são hidrofílicos, no entanto, esta remoção é de valor qualitativo (CORAPCIOGLU; HUANG, 1987).

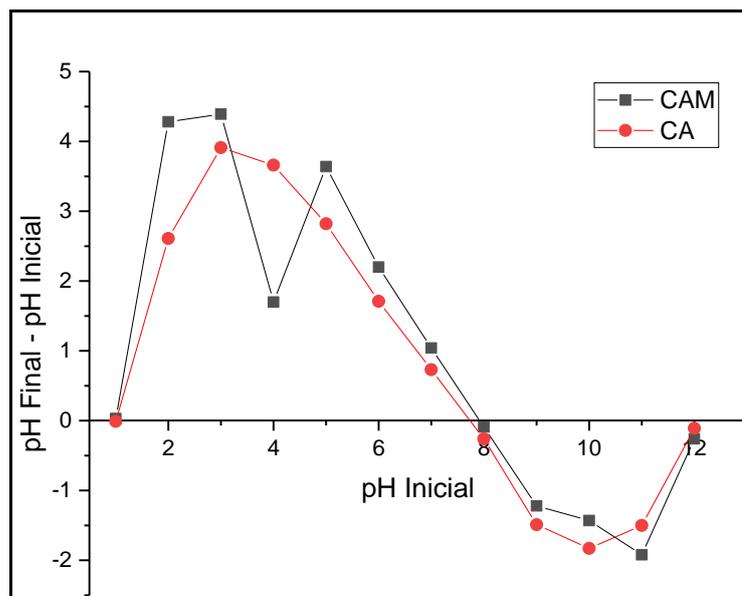


Figura 5: Valores do pH Final – pH Inicial versus pH Inicial obtidos no experimento de medida do PCZ dos materiais CA e CAM, com concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl.

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , Figura 5: Valores do pH Final – pH Inicial versus pH Inicial obtidos no experimento de medida do PCZ dos materiais CA e CAM, com concentração de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl. Figura 5, corresponde ao valor que intercepta o eixo X para cada amostra, sendo assim, ambos os materiais apresentaram valor de 8,0. Destaca-se que em soluções com pH abaixo do PCZ, o adsorvente apresentará predominância de carga superficial positiva e em pH acima do PCZ, a superfície do adsorvente torna-se desprotonada devido à disponibilidade de grande número de  $\text{OH}^-$ .

Dessa forma, os valores mostram que a ativação da matéria prima proveniente do cravo da Índia, teve o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  dos carvões obtidos uma característica básica. Segundo a literatura, os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para carvões ativados comerciais podem variar de 6 a 10, dependendo do material de origem e do processo de ativação utilizado (KOSMULSKI, 2009) (AL-AOH et al., 2013) (ANOOP KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011). A inserção dos íons metálicos não demonstrou uma modificação no potencial superficial do material. À medida que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  aumenta, a densidade eletrônica da superfície dos carvões também e, com isso, a interação eletrostática entra as moléculas da água contaminada utilizada e o carvão aumentando a efetividade na superfície do mesmo (STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

### 3.5. Teste de adsorção

#### 3.5.1. Adsorção com agitador magnético

Foram realizados os testes de remoção em duas etapas, a primeira consistia em encontrar a massa mais apropriada de carvão ativado a ser utilizado, após esse teste foi selecionado a massa e realizado o teste por tempo de contato do mesmo, e feita a análise dos resultados obtidos para selecionar o tempo apropriado para o aproveitamento do carvão.

A amostra selecionada para análise, consistiu em um efluente real proveniente de um sistema de tratamento de tanques de piscicultura colhidas e cedidas pela universidade UNIOESTE. A matriz selecionada apresenta alta demanda orgânica e carga de microrganismos. A análise inicial descreve que a amostra sem o tratamento apresentou uma concentração de 241960 UFC de Coliformes Totais, e uma concentração de 1100 UFC para Coliformes Fecais (*E. coli*).

Tabela 2: Tabela com resultados da análise microbiológica dos estudos de concentração de carvão ativado das soluções após tratamento com o mesmo.

Massa de carvão em 20 mL de solução (mg)	CA		CAM	
	Coliformes totais (UFC)	Coliformes Fecais – <i>E. coli</i> (UFC)	Coliformes totais (UFC)	Coliformes Fecais – <i>E. coli</i> (UFC)
400	0	<1	<1	<1
300	10	<1	<1	<1
200	41	<1	<1	<1
100	85	<1	<1	<1
50	457	<1	<1	<1
25	4160	<1	<1	<1

Após a etapa de agitação e filtragem do efluentes, o filtrado foi coletado e analisado para determinação da diminuição da carga de microrganismos presente na matriz. Os valores estão apresentados na

**Tabela 2.** Para o estudo contendo CAM, todas as concentrações avaliadas apresentaram resultado significativo, redução >99% da carga de microrganismos.

Baseado nos valores apresentados acima, optou-se por fixar a massa de 100 mg para uma melhor utilização do recurso diminuindo o custo do processo, para dar continuidade nos testes de tempo de contato. Para este estudo, a variação do tempo em relação à diminuição da carga de microrganismo permite propor uma cinética de remoção, o qual descreve a melhor condição de tempo para o estudo, ou seja, o menor tempo de contato que apresentará a melhor remoção da carga de microrganismos. Os resultados para este estudo, estão apresentados na Tabela 3. A matriz de partida é a mesma utilizada no teste de concentração de carvão, o qual apresenta uma concentração de 241960 UFC de Coliformes Totais, e uma concentração de 1100 UFC para Coliformes Fecais (*E. coli*).

Tabela 3: Tabela com resultados da análise microbiológica dos estudos de tempo de contato.

Tempo de contato (min)	CA		CAM	
	Coliformes totais (UFC)	Coliformes Fecais - <i>E. coli</i> (UFC)	Coliformes totais (UFC)	Coliformes Fecais - <i>E. coli</i> (UFC)
10	4611	52	<1	<1
20	3448	31	<1	<1
30	5794	20	<1	<1
40	4884	20	<1	<1
50	3255	<1	<1	<1
60	183	<1	<1	<1

Após a realização do teste foi pré-definido que o período de tempo utilizado para a realização do restante dos testes aqui descritos seria de 20 minutos de contato do carvão com a solução aquosa contaminada com coliformes totais e fecais.

### 3.6. Teste com parâmetros estabelecidos

Após análises preliminares, e estabelecimentos dos parâmetros de concentração de carvão e tempo de contato, 100 mg e 20 min respectivamente, executou-se o teste em efluente real para determinação dos parâmetros microbiológicos e físico-químicos.

#### 3.6.1. Análises microbiológicas

A presença de coliformes totais foi determinada usando o teste *Colilert*® (IDEXX Labs), avaliando a mudança de cor (coloração amarelada) devido à presença de  $\beta$ -galactosidase que metaboliza o substrato ONPG (o-nitrofenil- $\beta$ -D-galactopiranosídeo). A presença de *E.coli* usa o mesmo método e recorre a uma lâmpada UV (366 nm) para leitura da emissão de fluorescência, indicando a metabolização do substrato MUG (4-metil-umbeliferil- $\beta$ -Dglucuronato) pela  $\beta$ -glucuronidase.

A Figura 6, apresenta os resultados das amostras após serem tratadas com o CAM nas condições de tempo e concentração estabelecidas anteriormente, tendo uma eficiência de remoção/inibição de coliformes totais e coliformes fecais de 100%

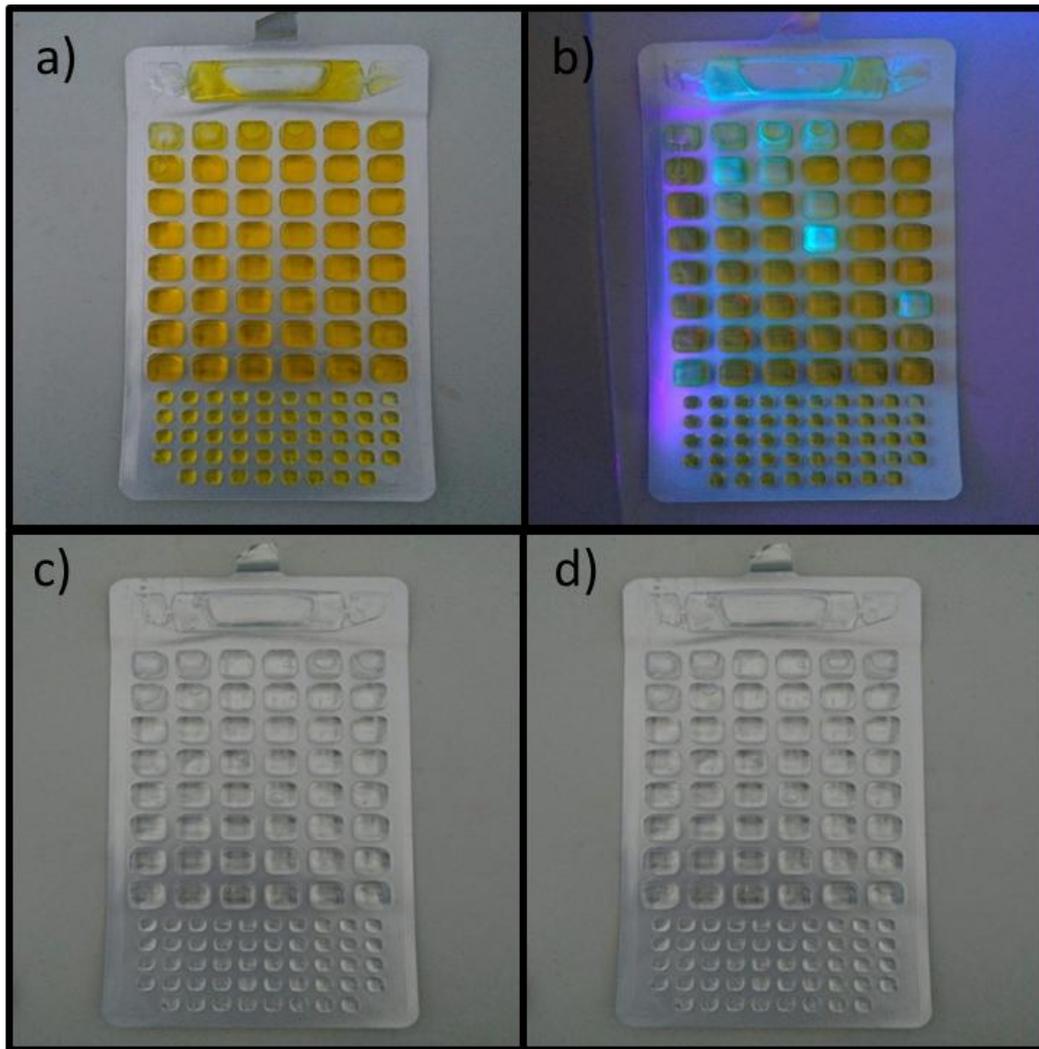


Figura 6: Imagens das placas para teste de coliformes totais e fecais. a) e b) presença de coliformes totais e fecais respectivamente para a amostra controle; c) e d) presença de coliformes totais e fecais para amostra controle após o tratamento com CAM nas condições de 100 mg e 20 min.

### 3.6.2. Análises físico-químicas

Para auxílio do entendimento e objetivar o uso do carvão, o presente trabalho utilizou a resolução Conama n° 430 de 2011, que preconiza os parâmetros físico-químicos e microbiológicos de efluentes para lançamentos em corpos hídricos. A portaria em questão traz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta normativa. Para as análises realizadas neste trabalho temos como padrões de valores máximos as contrações a seguir; Para Cobre = 1,0 mg/L, para Prata = 0,1 mg/L, pH entre 5 à 9, demanda química de oxigênio deve ter uma remoção mínima de 60% do inicial. Outros parâmetros que não são trazidos nesta portaria também foram testados para averiguação do CA e do CAM.

É possível observar uma redução significativa dos valores correspondentes à carga microbiológica, matéria orgânica e parâmetros como cor e turbidez, uma das

grandes preocupações deste trabalho era a eficiência do CA e do CAM, e a preocupação em relação a lixiviação dos metais utilizados para a água pós tratamento. Observados os resultados para o CAM em questão microbiológica obtivemos uma eficiência de 100% de remoção de micro-organismos, para os parâmetros de cor verdadeira, cor aparente, DQO, e turbidez obtivemos uma redução nos parâmetros de 51,01%, 82,98%, 94,78% e 86,10% respectivamente, nos testes de lixiviação para prata o valor máximo encontrado foi de 0,013 mg/L e para cobre foi de 0,007 mg/L, assim comprovando a eficiência da impregnação dos metais no CA, o pH das amostras também se manteve dentro dos padrões da normativa da CONAMA n° 430 assim como todos os parâmetros que serão apresentados abaixo nas Tabelas 4, 5 e 6.

Tabela 4: Resultados dos ensaios microbiológicos e físico-químicos para a amostra controle, CA e CAM antes do tratamento e após.

Parâmetros	Am controle resultado	Am CA resultado/ % de Redução	Am CAM resultado/ % de redução	CONAMA n° 430	Unidade
Coliformes Fecais ( <i>escherichia-coli</i> )	2660	241/ 90,94%	<1/ 100%	NA	NMP/100mL
Coliformes totais	68670	5172/ 92,47%	<1/ 100%	NA	NMP/100mL
Cor Verdadeira	106,43	78,24/ 26,49%	70,45/ 33,81%	NA	PtCo
Cor Aparente	514,54	89,49/ 82,61%	87,58/ 82,98%	NA	PtCo
Demanda Química de Oxigênio	163	15/ 90,80%	8,5 / 94,78 \$	60%	mg/L
pH	7,39	8,14/ NA	8,39/ NA	5 à 6	-
Turbidez	50,8	12,3/ 75,79%	7,06/ 86,10%	NA	NTU

### 3.7. Avaliação de metais lixiviados pós-filtração

A lixiviação é processo de remoção de espécies químicas que não estão presas a estrutura da amostra (CHEN et al., 2015). No presente trabalho, o carvão ativado passa pelo processo de dopagem de metais em sua estrutura. Parte desses metais impregnados não se fixam totalmente à estrutura do carvão, sendo desprendidos e liberados durante as primeiras filtrações de água. Afim de avaliar os níveis de metais Ag e Cu que poderiam ser lixiviados para a amostra tratada, realizou-se a análise para determinação destes valores. A técnica utilizada para determinação destes metais é a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer optima 8000). A

Tabela 5 abaixo apresenta as especificações usadas no equipamento utilizado para a análise.

Tabela 5: Parâmetros para determinação das impurezas elementares por ICP-OES.

<b>Parâmetros do Espectrômetro</b>	
Sistema de Introdução de amostra	Câmara ciclônica e nebulizador concêntrico
Wavelength – Compr. de onda (nm)	Ag (328,068) (338,298) Cu (324,752) (327,393)
Purge gas flow	Normal
Time (sec)	Auto
Delay time (sec)	60
Replicates	3
Profundidade da tocha (mm)	-2
Equilibration delay – Plasma (sec)	10
Vazão do gás Plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Vazão do gás Auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,2
Vazão do gás Nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,4
RF Power - Potência (watts)	1400
Sample flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	1,00
Flush time (sec)	0
Mangueira de Amostra (mm)	0,76 (preta/preta)
Mangueira de Descarte (mm)	1,14 (vermelha/vermelha)
<b>Parâmetros do amostrador automático</b>	
Rate (mL min <sup>-1</sup> )	1,00
Normal time (sec)	60
Solução de lavagem	HNO <sub>3</sub> 2% v/v
Auto sampler wash	Between samples

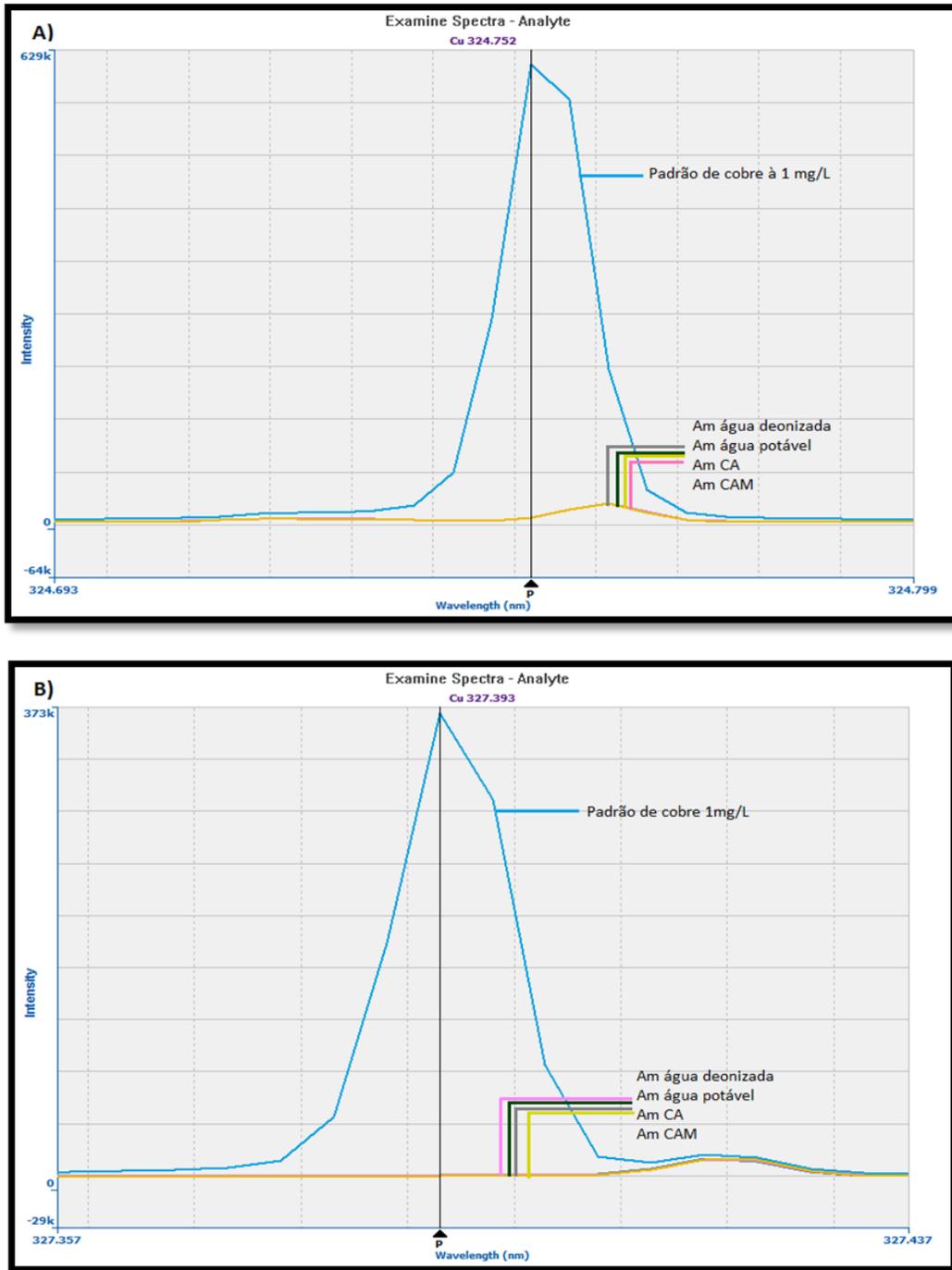


Figura 7: Espectro de banda de absorção do ICP-EOS para os testes de lixiviação de Cobre. a) espectro na faixa de 324,752 nm; b) espectro na faixa de 327,393 nm.

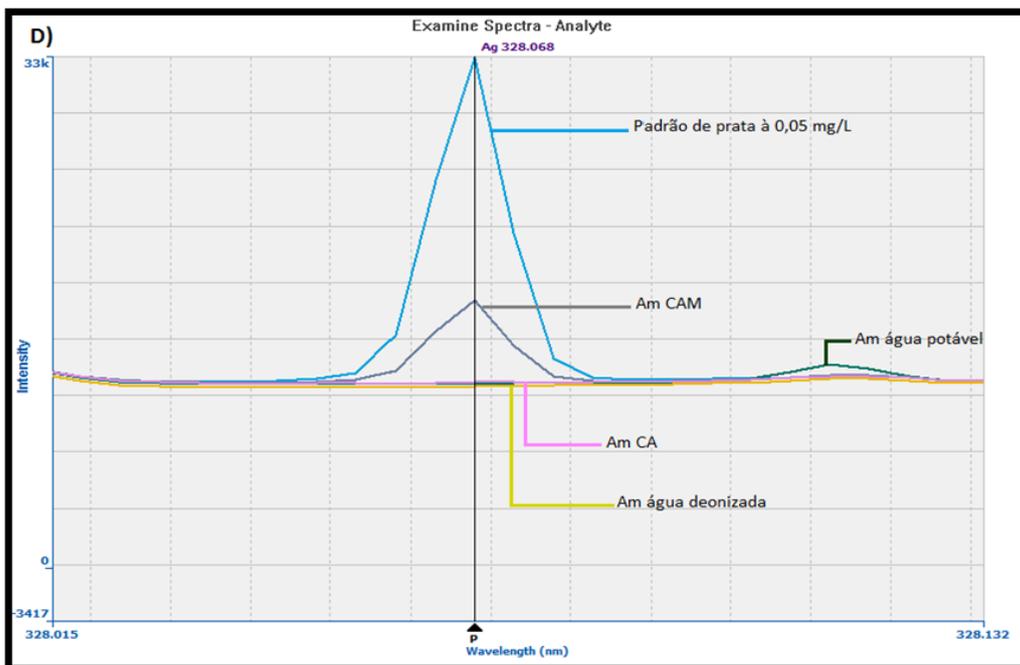
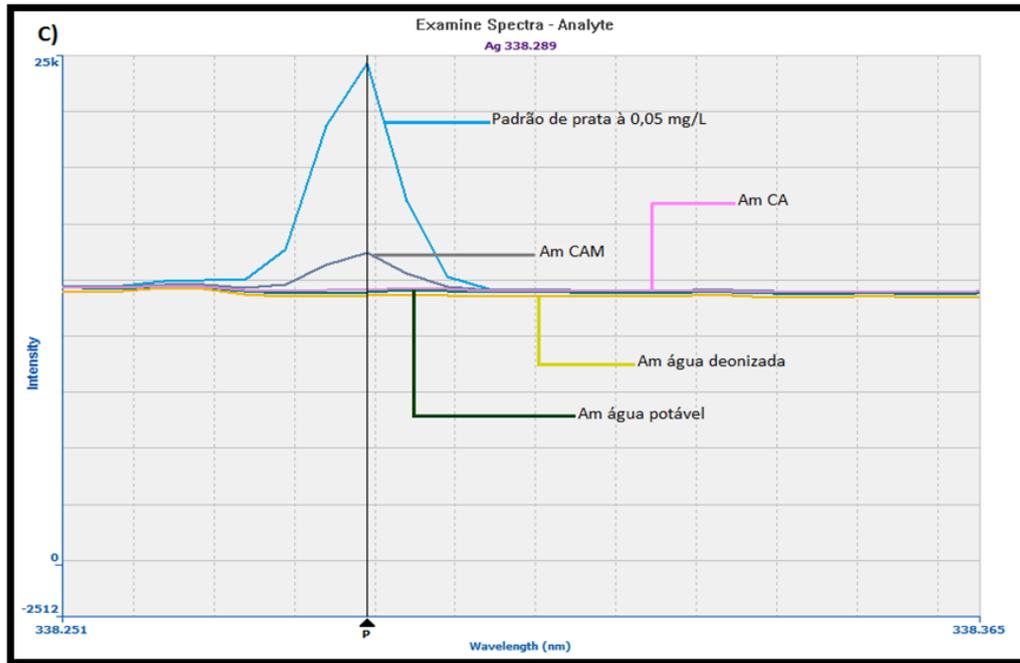


Figura 8: Espectro de banda de absorção do ICP-EOS para os testes de lixiviação de Prata. c) espectro na faixa de 338,289 nm; d) espectro na faixa de 328,063 nm.

As amostras no espectro de cobre ficaram relativamente baixas por tanto as linhas de cada amostras se sobrepuseram dificultando a visualização das mesmas, nos anexos deste trabalho estarão divididas separadamente cada amostra em cada espectro analisados separadamente para uma melhor visualização de ambas.

#### 4. CONCLUSÃO

As técnicas de caracterização dos materiais, auxiliaram no entendimento das possíveis modificações ocasionadas pelo processo de ativação e queima. A pesquisa realizada, apresentou resultados satisfatórios para o uso do material CAM. A baixa proporção em relação ao volume de efluente, 100 mg / 20 mL, e o curto tempo de contato, 20 min, descreve o grande potencial inibidor do material. Além da redução microbiológica apresentada pelo material, a diminuição da carga de matéria orgânica, de parâmetros físicos como cor e turbidez, e níveis de metais dentro dos limites preconizados, justificam o uso do mesmo em sistemas de tratamentos de efluentes.

#### 5. REFERENCIAS

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aparelho para melhoria da qualidade da água para consumo humano - Requisitos e métodos de ensaio - ABNT NBR 16098.** 2012.

AHAMED, M.; ALHADLAQ, H. A.; KHAN, N. A. M.; KARUPPIAH, P.; AL-DHABI, N. A. Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of copper oxide nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-4, 2014.

AKHIGBE, L.; OUKI, S.; SAROJ, D. Disinfection and removal performance for *Escherichia coli* and heavy metals by silver-modified zeolite in a fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 92-98, 2016.

AL-AOH, H. A. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 1–13, 2013.

ALVES, D. N. B. **Remoção de ferro em água de irrigação através de filtração em areia e zeólita.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

ANOOP KRISHNAN, K.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239–10247, Nov. 2011.

ARCHER, V. L. **Drinking water filter.** US 6,197,193, 2001.

BRASIL. FUNASA – FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano: 1. Tratamento da água. 2. Qualidade da água. 3. Vigilância ambiental.** Ministério da Saúde, Brasília. 56p., 2003.

CARMO, R. L. **A água é o limite? Redistribuição espacial da população e recursos hídricos no Estado de São Paulo.** Núcleo de Estudos de População, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. X. “**Tratamento de Água para Consumo Humano: panorama Mundial e Ações do prosab**”. In: Pádua V. L. (coord) **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** ABES/PROSAB, ed. 5, p. 25-26, 2009.

ÇEÇEN, F.; AKTAS, O. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. **John Wiley & Sons**, p. 7, 2011.

Chihara, Charles S. The worlds of possibility: modal realism and the semantics of modal logic. Oxford: Clarendon Press, 1998.

CLAUDINO, A. Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORAPCIOGLU, M. O.; HUANG, C. P. The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons. **Carbon**, v. 25, n. 4, p. 569–578, Jan. 1987.

DIZAJ, S. M.; LOTFIPOUR, F.; BARZEGAR-JALALI, M.; ZARRINTAN, M. H.; ADIBKIA, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxides nanoparticles. **Materials Science & Engineering C**, v. 44, p. 278-284, 2014.

DÍAZ-DÍEZ, M.A et al. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of Woods. **Applied Surface Science**, v. 238, p. 309 -313. 2004

EL-HENDAWY, A.A. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. **Carbon**, v. 41, p. 713-722, 2003.

FONG, T.-T. e LIPP, E. K. Enteric Viruses of Humans and Animals in Aquatic Environments: Health Risks, Detection, and Potential Water Quality Assessment Tools. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, 69 (2), 357-371, 2005.

GOYAL, S. M. *et al.*. Human pathogenic viruses at sewage sludge disposal sites in the Middle Atlantic region. **Applied and Environmental Microbiology**, 48 (4), 758-763, 1984.

HARAMOTO, E. *et al.*. Quantitative analysis of human enteric adenoviruses in aquatic environments. **Journal of Applied Microbiology**, 103 (6), 2153-2159, 2007.

KAGEYAMA, T. *et al.*. Broadly Reactive and Highly Sensitive Assay for Norwalk-Like Viruses Based on Real-Time Quantitative Reverse Transcription-PCR. **Journal of Clinical Microbiology**, 41 (4), 1548-1557, 2003.

KITAJIMA, M. *et al.*. Detection of genogroup IV norovirus in wastewater and river water in Japan. **Letters in Applied Microbiology**, 49 (5), 655-658, 2009.

KUO, D. H. W. *et al.*. Assessment of human adenovirus removal in a full-scale membrane bioreactor treating municipal wastewater. **Water Research**, 44 (5), 1520-1530, 2010.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge . IV .Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439–448, Sept. 2009.

LAPOLLI, F. R.; LEON, A.C.; TAVARES, C. R. G.; CAMPOS. J. R. **Municipal wastewater treatment: an application of membrane**. In international symposium euromembrane. Book of abstracts, p.142, 1997.

LEMIRE, J. A.; HARRISON, J. J.; TURNER, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. **Nature Reviews Microbiology**, v. 11, p. 371-384, 2013.

MAURIN, G. **Modelling of Physisorption in Porous Solids**. Adsorption by Powders and Porous Solids, 2° ed., p. 191-235, 2014.

MELNICK, J. L., GERBA, C. P. e BERG, G. The ecology of enteroviruses in natural waters. **C R C Critical Reviews in Environmental Control**, 10 (1), 65-93, 1980.

NUNEZ, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada *Raphanus Sativos L.* e utilizado para clarificação de soluções**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

OKMAN, I.; KARAGÖZ, S.; TAY, T.; ERDEM, M. Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide. **Applied Surface Science**, v. 293,138-142, 2014.

PAZ, V. P. S., TEODORO, R. E. F. e MENDONÇA, F. C. Recursos hídricos, agricultura irrigada e meio ambiente. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 4 (3), 465-473, 2000.

RAI, M. K.; DESHMUKH, S. D.; INGLE, A. P.; GADE, A. K. Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. **Journal of Applied Microbiology**, v. 112, p. 848, 2012.

RAJTAR, B. *et al.*. Enteroviruses in water environment – A potential threat to public health. **Ann Agric Environ Med**, 15 (2), 199-203, 2008.

REBOUÇAS, A. D. C. Água doce no mundo e no Brasil. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. A. C. Rebouças, Braga, B., Tundisi, J. G (Org.). Ed. São Paulo: Editora Escrituras. 2: 1-37, 1999.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. **Journal of International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 2767-2781, 2012.

SILVA, A. K., *et al.*. Evaluation of Removal of Noroviruses during Wastewater Treatment, Using Real-Time Reverse Transcription-PCR: Different Behaviors of Genogroups I and II. **Applied and Environmental Microbiology**, 73 (24), 7891-7897, 2007.

SIMMONS, F. J., KUO, D. H. W. e XAGORARAKI, I. Removal of human enteric viruses by a full-scale membrane bioreactor during municipal wastewater processing. **Water Research**, 45 (9), 2739-2750, 2011.

SIMMONS, F. J. e XAGORARAKI, I. Release of infectious human enteric viruses by full-scale wastewater utilities. **Water Research**, 45 (12), 3590-3598, 2011.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 79–85, July. 2005.

TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165 p. 481-485, 2009.

VASCONCELOS, Y. **A purificação das águas**. Pesquisa FAPESP, (75), 65-69, 2002.

WANG, X.; GAO, Y.; WANG, J.; WANG, Z.; CHEN, L. Functionalizes grapheme as chemical adsorbers of polysulfides. **Nano Energy**, v.12, p.910-815, 2015.

## **Obtaining activated carbon from leaves and buds of indian clove (*Syzygium aromaticum*) impregnated with silver and copper for application in water treatment with bactericidal purposes.**

### **Abstract**

Activated carbon is a carbonaceous material with high porosity and surface area, being one of the main materials used as an adsorbent in water filters. The industry uses silver impregnated in to hinder the development of microorganisms on the surface of the coal. This work aims to use clove of india, for the production of activated carbon, using cloves and, for activation, the chemical reagent NaOH (ratio 1:4). The average impregnation time was 20 minutes under agitation. For the firing process, a temperature of 600 °C, residence time of 2h30 and a heating rate of 10 °C/min were used. The impregnation was carried out by heating with agitation, drying and thermal treatment in a muffle. Some characterizations followed the methods recommended by the Standard Methods for the Examination of the Water and Wastewater (SMEWW). The charcoal obtained has a residual pH of 9.65, classifying the material as a basic charcoal. The zero charge potential describes a pHPCZ of 8.0 for both materials, both activated carbon (CA) and activated carbon with metals (CAM). Infrared spectroscopy analysis describes the modification of the surface groupings of the material. Microbiological tests with both materials were satisfactory, with reduction rates >99% of microbial activity. In addition to the reduction in biological load, the treatment with charcoal presented a decrease in organic materil and physicochemical parameters. The metal leaching test describes that the levels of metals present in the treatment are within the recommended limits. In this context, the objective was to evaluate the impact of silver and copper impregnation on the activated carbon surface of clove (*Syzygium aromaticum*) and the inactivation/removal capacity of *Escherichia coli*, by filtering water contaminated with the bacteria in question, the post-filtering water standards and its parameters will also be evaluated in accordance with CONAMA No. 430, for the treatment of water for subsequent discharge into freshwater beds.

**Keywords:** antimicrobial activity, effluent, coliforms, activated carbon, clove of india.

## 6. ANEXOS

Amostra CA (0,025g).



Amostra CA (0,050g).



Amostra CA (0,1g)



Amostra CA (0,2g)



Amostra CA (0,3g)



Amostra CA (0,4g)



Amostra CA (0,5g)



Amostra CAM (0,025g)



Amostra CAM (0,050g)



Amostra CAM (0,1g)



Amostra CAM (0,2g)



Amostra CAM (0,3g)



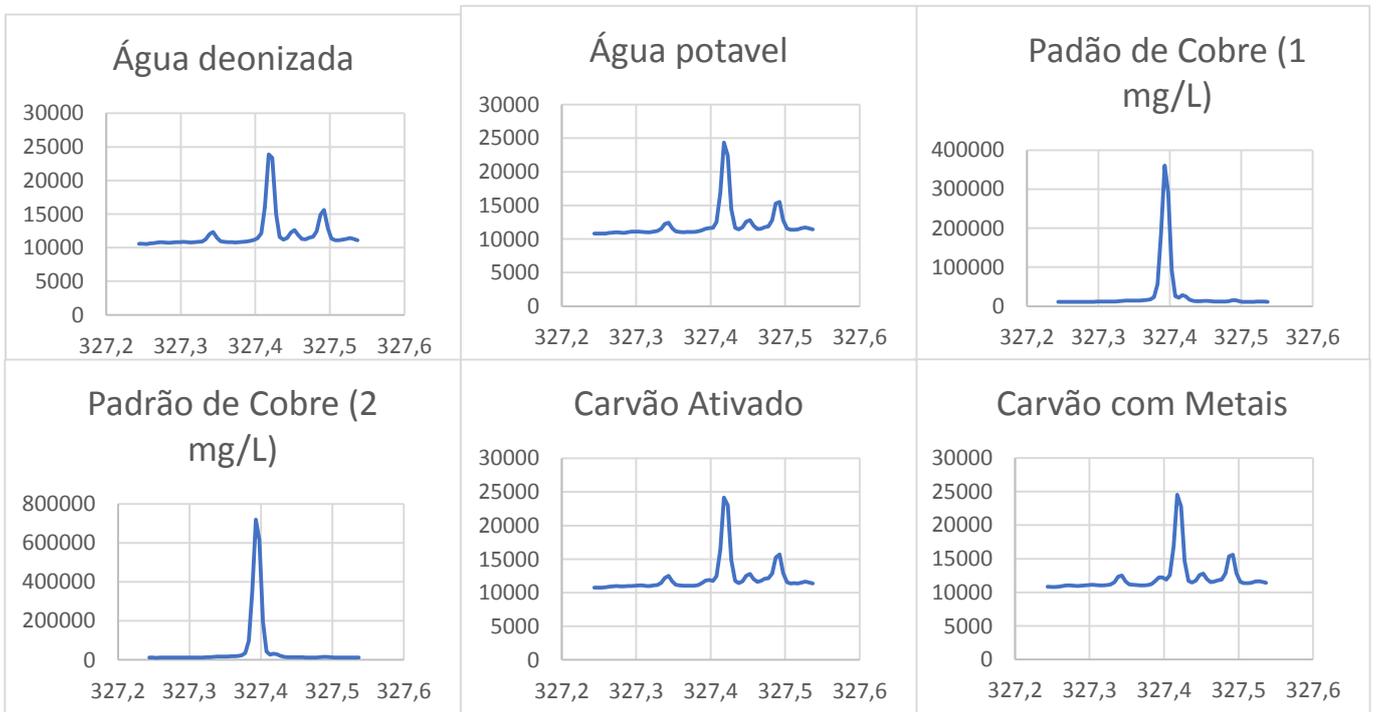
Amostra CAM (0,4g)



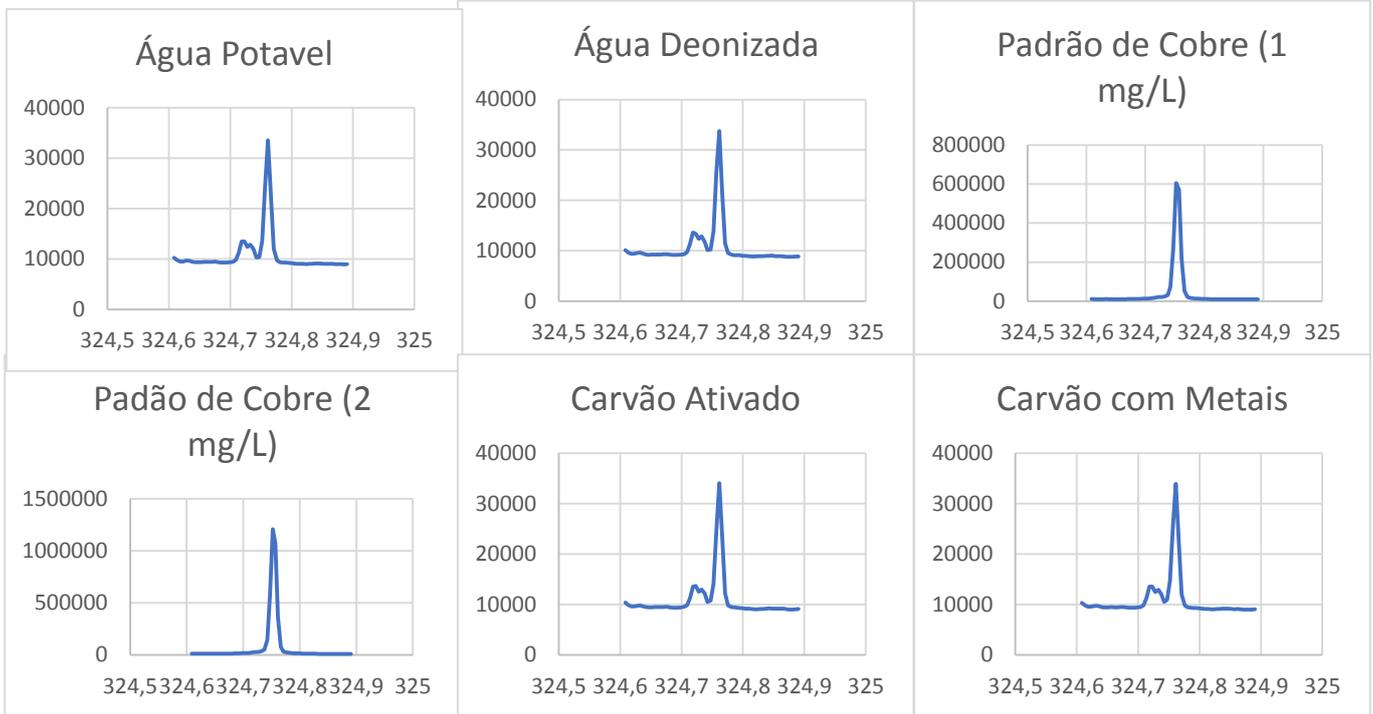
Amostra CAM (0,5g)



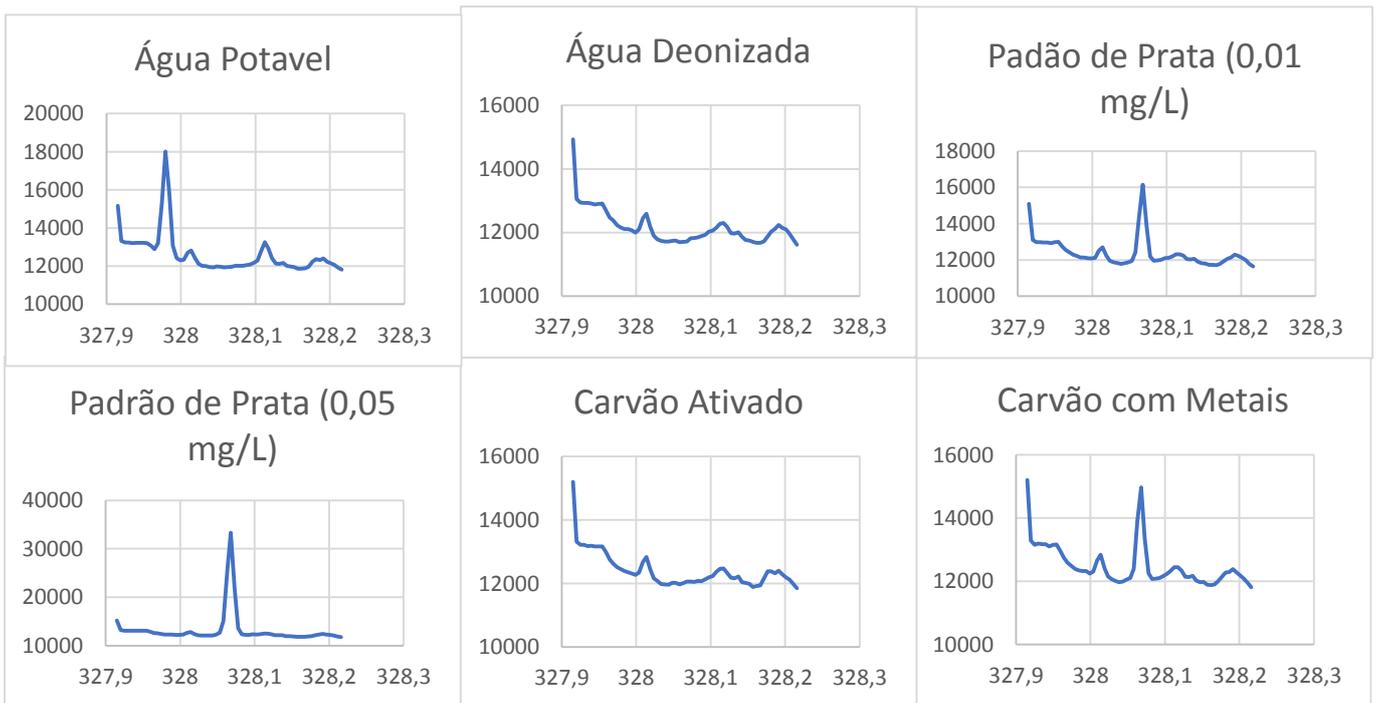
Teste para medir cobre utilizando o comprimento de onda de 327,393



Teste para medir cobre utilizando o comprimento de onda de 324,752



Teste para medir prata utilizando o comprimento de onda de 328,068



Teste para medir prata utilizando o comprimento de onda de 338,289

