



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Juber Pereira de Souza

**“Produção e Modificação de Carvões Ativados a partir de Matérias
Primas de Baixo Custo: Osso Bovino e Cascas de Sementes de
Moringa”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental”

Orientador: Prof. Dr. José Fernando de Paiva

Ouro Preto, MG

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me guiar nos momentos de decisão.

Agradeço aos Prof. José Fernando e Cláudia Dumans, por me darem esta oportunidade e por guiarem meus primeiros passos como pesquisador.

Agradeço à Prof^a. Cláudia Carneiro e à Robertinha, por me darem a primeira oportunidade de trabalhar com pesquisa científica. Vocês foram responsáveis pela minha descoberta e gosto pela ciência. Obrigado!

Agradeço ao Prof. Rochel Lago pelos grandes ensinamentos e pela oportunidade de participar de um dos grandes grupos de pesquisa tecnológica de Minas, o GRUTAM. Você foi essencial nesta minha conquista. Qualquer agradecimento seria pouco...

Agradeço ao Aluir (Divagar), primeiro por ser um grande amigo, depois por me incentivar a fazer pós-graduação e pelo grande incentivo em crescer como pesquisador. Muito obrigado, você é um grande amigo!

Agradeço a todos os integrantes do GRUTAM que me receberam de braços abertos na UFMG e me ensinaram muito neste um ano de convívio. Se aprendi algo na pesquisa científica, foi com vocês!!!

Agradeço aos Professores Sérgio Aquino e Kátia por colaborarem muito com este trabalho.

Agradeço muito ao “Bituca”, grande amigo e parceiro. Sua ajuda foi indispensável para conclusão desta dissertação.

Agradeço aos amigos de Ibiá. Agradeço aos amigos e irmãos de Ouro Preto, principalmente aos ex-alunos e moradores da PS. Valeu!

Agradeço aos meus pais, José e Irene, e aos meus irmãos, Anderson e Marlos, e minha cunhada Lislie por me incentivarem sempre a ser cada vez melhor e, incansavelmente, insistirem que a pós-graduação era de extrema importância na minha carreira. Muito obrigado por acreditarem que isso era possível.

Finalmente, e não menos importante, agradeço à Patrícia, pelo companheirismo, pela confiança, pelo incentivo, paciência e amor dedicados. Te amo japinha!

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 2.1. CARVÃO ATIVADO | 2 |
| 2.1.1 – Definição | 2 |
| 2.1.2 – Processo de produção | 3 |
| 2.1.3 – Propriedades adsorptivas | 4 |
| 2.1.4 - Estrutura porosa de um CA | 5 |
| 2.1.5 – Isotermas de adsorção | 7 |
| 2.2. Moringa oleifera | 10 |
| 2.2.1 – Etnobotânica | 10 |
| 2.2.2 – Aplicação como agente coagulante | 11 |
| 2.2.3 – Propriedades farmacêuticas | 12 |
| 2.2.4 - Carvão ativado de casca de semente de <i>Moringa oleifera</i> | 14 |
| 2.3. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS ÓSSEOS BOVINOS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO | 16 |
| 2.3.1 – Características e composição química da matéria-prima | 16 |
| 2.3.2 – Remoção de cor na produção açucareira | 19 |
| 2.3.3 – Aplicação ambiental do carvão de osso | 20 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1. REAGENTES | 21 |
| 3.2. CARBONIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA | 21 |
| 3.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE OSSO BOVINO | 22 |
| 3.4. AUMENTO DO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE CARVÃO DE OSSO | 23 |
| 3.4.1 – Açúcar como fonte de carbono | 25 |
| 3.4.2 – Etanol como fonte de carbono | 26 |
| 3.4.3 - Piche de Alcatrão como fonte de carbono | 27 |
| 3.5. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE MORINGA | 27 |
| 3.6. FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO DE MORINGA | 28 |
| 3.6.1 - Funcionalização do CA utilizando o HNO ₃ concentrado | 28 |
| 3.6.2 - Funcionalização do CA usando H ₂ O ₂ | 29 |
| 3.6.3 – Teste de degradação de corante com o carvão perácido | 29 |

SUMÁRIO(continuação)

| | |
|---|----|
| 3.7. REMOÇÃO DE CINZAS DOS CARVÕES ATIVADOS..... | 29 |
| 3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PRODUZIDOS | 30 |
| 3.8.1- Área superficial | 30 |
| 3.8.2 - Número de iodo..... | 30 |
| 3.8.3 - Adsorção de azul de metileno | 31 |
| 3.8.4 – Análise Termogravimétrica (TG) | 32 |
| 3.8.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 33 |
| 3.8.6 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 33 |
| 3.8.7 - Titulação potenciométrica..... | 34 |
| 3.8.8 – Espectrometria UV/Vis | 36 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 37 |
| 4.1. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE OSSO BOVINO..... | 37 |
| 4.1.1 – Caracterização do carvão ativado BC | 37 |
| 4.1.2 – Análise Termogravimétrica do carvão BC | 38 |
| 4.1.3 – Efeito da pirólise do resíduo ósseo bovino..... | 40 |
| 4.2. AUMENTO DO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE CARVÃO DE OSSO | 43 |
| 4.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE MORINGA | 45 |
| 4.3.1 – Determinação dos parâmetros de ativação | 45 |
| 4.3.2 – Combinação de variáveis 2 ^k : planejamento fatorial para a produção dos carvões .. | 47 |
| 4.3.3 – Caracterização dos carvões ativados de casca de moringa..... | 49 |
| 4.4. FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO DE MORINGA | 50 |
| 4.4.1 – Carvões tratados com HNO ₃ | 51 |
| 4.4.2 – Carvões tratados com H ₂ O ₂ | 56 |
| 5. CONCLUSÕES | 64 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Estrutura física de um carvão ativado..... | 2 |
| Figura 2.2 – Etapas de produção de carvões ativados..... | 3 |
| Figura 2.3 – Possíveis grupos químicos presentes na superfície de carvões ativados ... | 5 |
| Figura 2.4 - Desenhos esquemáticos da estrutura porosa de um carvão ativado..... | 6 |
| Figura 2.5 - Ilustração da estrutura porosa de um carvão ativado..... | 7 |
| Figura 2.6 – Isotermas de adsorção segundo a classificação BET..... | 8 |
| Figura 2.7 – Fenômeno de histerese..... | 9 |
| Figura 2.8 – Tipos de Histerese..... | 9 |
| Figura 2.9 – Flores e sementes da <i>Moringa oleifera</i> | 10 |
| Figura 2.10 – TGA da casca da semente de <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 14 |
| Figura 2.11 – Percentual de remoção de microcistinas da Lagoa do Gambá - Ouro Preto-MG, medidos em HPLC..... | 16 |
| Figura 2.12 – Corte longitudinal em amostra óssea..... | 17 |
| Figura 2.13 – Composição química do osso cortical..... | 17 |
| Figura 2.14 – Análise termogravimétrica do osso em pó..... | 18 |
| Figura 2.15 – Estrutura tridimensional da Hidroxiapatita..... | 19 |
| Figura 3.1 – Esquema de produção de carvão pirolisado (A) e foto do forno utilizado (B) | 22 |
| Figura 3.2 – Esquema de produção novos carvões ativados a partir de resíduos ósseos bovinos..... | 23 |
| Figura 3.3 – Estratégias para aumento da área superficial do carvão de osso..... | 24 |
| Figura 3.4 - Rotas de produção de carvões ativados com novas fontes de carbono.... | 25 |
| Figura 3.5 – Esquema de produção de carvão com sacarose - ativado com CO ₂ | 25 |
| Figura 3.6 – Análise Termogravimétrica da sacarose pura..... | 26 |
| Figura 3.7 - Esquema de pirólise do osso com adição de etanol..... | 26 |
| Figura 3.8 – Esquema de pirólise /ativação de carvão produzido com piche de alcatrão..... | 27 |
| Figura 3.9 – Esquema de pirólise/ativação dos carvões (A); Controlador digital de fluxo (B)..... | 28 |
| Figura 3.10 – Sortômetro Quantachrome Autosorb1 – Determinação de área superficial específica..... | 30 |

LISTA DE FIGURAS(continuação)

| | |
|--|----|
| Figura 3.11 – Esquema de análise de número de iodo..... | 31 |
| Figura 3.12 - Estrutura química do Azul de Metileno..... | 31 |
| Figura 3.13 – Preparo da solução de Azul de Metileno (A) e Espectrofotômetro UV-mini, Shimadzu (B)..... | 32 |
| Figura 3.14 – Aparelho de análise térmica DTG-60, Shimadzu..... | 33 |
| Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura do osso <i>in natura</i> triturado (A) e do carvão BC (B)..... | 38 |
| Figura 4.2 – Curva TG (A) e DTG (B) da análise termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do resíduo de osso bovino..... | 39 |
| Figura 4.3 – Esquema de conversão da estrutura óssea sendo convertida em carvão..... | 42 |
| Figura 4.4 - Áreas superficiais e NI para os carvões obtidos neste trabalho..... | 44 |
| Figura 4.5 – Relação do número de iodo com a área superficial..... | 45 |
| Figura 4.6 – Análise termogravimétrica da casca da semente de <i>Moringa oleifera</i> ...46 | |
| Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados produzidos a partir da casca de semente de moringa – carvão 4 (A) e carvão 8 (B)..... | 50 |
| Figura 4.8 – grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado quimicamente..... | 51 |
| Figura 4.9 – Análise termogravimétrica dos carvões Sa em comparação ao carvão S..... | 52 |
| Figura 4.10 – Espectros de absorção dos carvões Sa na região do infravermelho em comprimento de onda de 4000 a 700 cm ⁻¹ | 53 |
| Figura 4.11 - Titulação da solução de HCl para calibração e determinação da constante de auto-ionização da água (K _w)..... | 54 |
| Figura 4.12 - Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 50,00 mg de amostra de carvões S e Sa..... | 54 |
| Figura 4.13 – Isotermas de adsorção (a) e distribuição de poros – BJH (b) dos carvões Sp..... | 56 |
| Figura 4.14 – Microscopia eletrônica de varredura dos carvões Sp-1(A), Sp-2 (B) e Sp-3 (C)..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.15 – Mapeamento por EDS para confirmação da presença de silício nos carvões Sp..... | 59 |
| Figura 4.16 – Titulação potenciométrica experimental e teórica para amostras de 50 mg dos carvões Sp..... | 60 |
| Figura 4.17 – Curvas TG (A) e DTG (B) dos carvões ácidos Sa e perácidos Sp..... | 62 |
| Figura 4.18 – Teste de degradação de permanganato com os carvões Sa e Sp – Espectrofotometria UV/Vis..... | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Eficiência de remoção de cor e turbidez de diferentes coagulantes..... | 11 |
| Tabela 2.2 – Propriedades medicinais da <i>Moringa oleifera</i> Lam..... | 12 |
| Tabela 4.1 – Caracterização do carvão BC e dos carvões comerciais Su e XH-28..... | 37 |
| Tabela 4.2 – Determinação de cinzas do carvão BC e do osso triturado..... | 40 |
| Tabela 4.3 – Carvões pirólise/ativação do osso triturado..... | 41 |
| Tabela 4.4 – Resultados da composição orgânica das amostras..... | 41 |
| Tabela 4.5 – Resultados da composição mineral..... | 42 |
| Tabela 4.6 – Carvões ativados impregnados com novas fontes de carbono..... | 43 |
| Tabela 4.7 – Determinação dos níveis dos parâmetros de ativação para produção dos carvões..... | 48 |
| Tabela 4.8 – Matriz de combinações entre os parâmetros de ativação com CO ₂ | 48 |
| Tabela 4.9 – Área superficial e número de iodo dos carvões ativados de moringa..... | 49 |
| Tabela 4.10 - Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em materiais carbonosos..... | 53 |
| Tabela 4.11 - Número de sítios ácidos na superfície dos CAs, tratados com HNO ₃ , e os seus correspondentes valores de pK _a | 55 |
| Tabela 4.12 – Área superficial BET dos carvões Sp..... | 57 |
| Tabela 4.13 - Número de sítios ácidos e perácidos na superfície do CA, tratados com HNO ₃ e H ₂ O ₂ e os seus correspondentes valores de pK _a | 60 |

LISTA DE NOTAÇÕES

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Bunauer-Emmet-Tellet

ca. – cerca de

DrTGA – Derivada da curva de análise termogravimétrica

DTA – Análise térmica diferencial

et al. (“et alii”) - e outros

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HPLC – Cromatografia líquida de alto desempenho

i.e. (“id est”) - isto é

kV – Quilovolts

MEV – microscopia eletrônica de varredura

mg – miligramas

min – minutos

mL – mililitros

nm – nanômetros

s – segundos

TG/TGA - Análise termogravimétrica

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

RESUMO

As propriedades adsorptivas de um carvão dependem fundamentalmente da matéria-prima utilizada na sua fabricação e do tipo de processo de ativação empregado. Portanto, carvões produzidos a partir de bagaço de cana, de serragem, de casca de côco, de casca de sementes e de resíduos ósseos bovinos podem apresentar características muito distintas. Este trabalho avaliou a produção de 3 tipos de carvões ativados produzidos a partir de resíduos ósseos bovinos (BC), a partir de pó de casca de sementes de *Moringa oleifera*, e a partir de carvão de moringa (S) lavado com ácido nítrico (Sa) e lavado com peróxido de hidrogênio (Sp). Numa primeira parte foram produzidos carvões ativados a partir de resíduos ósseos bovinos fornecidos pela empresa Bonechar, de Maringa-PR, previamente limpos, secos e posteriormente triturados em moinho de argolas. Este pó resultante foi carbonizado de forma pura, com a adição de etanol, sacarose ou piche, como fonte de carbono. Estes carvões foram caracterizados fisicamente quanto à área superficial, número de iodo (NI), remoção de azul de metileno (AM) e textura (MEV). O carvão BC apresentou área superficial de 119 m²/g, NI igual a 151 mg/g e AM de 40%. O carvão BC tratado com etanol apresentou área de 876 m²/g, NI igual a 194 mg/g e AM de 93%, indicando boa deposição de carbono a partir do etanol. Numa segunda parte foram caracterizados os carvões produzidos a partir da casca da semente de *Moringa oleifera* triturada. Os carvões de moringa apresentaram área superficial relativamente alta, acima de 500 m².g⁻¹ e número de iodo consideráveis, 413 mg.g⁻¹. Numa terceira parte, o carvão com melhores características físicas produzido a partir de casca de moringa, foi lavado com ácido nítrico (HNO₃), em 3 tempos diferentes, 1, 3 e 6 horas, produzindo as amostras Sa-1, Sa-3 e Sa-6. Posteriormente, os 3 carvões foram tratados com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a formação de carvões com grupamentos perácidos, produzindo os carvões Sp-1, Sp-3 e Sp-6. Estes carvões foram caracterizados por titulação potenciométrica para detecção de grupamentos perácidos na superfície dos carvões. Além disso, foram testados na degradação de permanganato de potássio para confirmação do poder oxidante dos grupos perácidos do carvão. As análises mostraram boas possibilidades na utilização de osso bovino associado a fontes de carbono para produção de carbono. O carvão de moringa modificado quimicamente demonstra ter poder oxidante de corantes e novos testes deverão ser feitos.

Palavras-chave: carvão, ossos bovinos, *Moringa oleifera*, modificações químicas, titulação potenciométrica.

ABSTRACT

The adsorptive properties of charcoal depend fundamentally on the raw material used in its manufacture and the type of activation process employed. Therefore, coals produced from sugar cane bagasse, sawdust, coconut husk, seed husks and waste bovine bone can have very different characteristics. This study evaluated the production of three types of activated carbons produced from waste bovine bone (BC), from powdered husk of *Moringa oleifera* seeds, and the coal from moringa (S) was washed with nitric acid (Sa) and washed with hydrogen peroxide (Sp). In the first part was activated carbons produced from waste bovine bone provided by the company Bonechar of Maringa-PR, cleaned, dried and then crushed in a mill with rings. The resulting powder was carbonized in a pure form, with the addition of ethanol, sucrose or pitch as carbon source. These carbons were characterized physically as the surface area, iodine number (NI), removal of methylene blue (MB) and texture (SEM). Coal surface area of BC had $119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, NI equal to $151 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ and MB 40%. BC Coal treated with ethanol showed an area of $876 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, NI equal to $194 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ AM 93%, indicating good carbon deposition from ethanol. In the second part were characterized coals produced from the husks of *Moringa oleifera* seed crushed. The coals from moringa showed relatively high surface area above $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ and considerable iodine number, $413 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. In the third part, with better physical coal produced from moringa, was washed with nitric acid (HNO_3) in three different times, 1, 3 and 6 hours, producing samples Sa-1, and Sa-3 Sa-6. Later, the three coals were treated with hydrogen peroxide (H_2O_2) to form peracids groups coals, producing the samples Sp-1, Sp-3 and Sp-6. These carbons were characterized by potentiometric titration to detect peracid groups on the surface of the coals. Additionally, we tested the degradation of potassium permanganate for confirmation of peracid oxidizing power of groups of coal. The analysis showed good potential in the use of bovine bone associated with carbon sources for carbon. The chemically modified carbon moringa demonstrates oxidizing power of colors and new tests should be done.

Keywords: coal, cattle bones, *Moringa oleifera*, chemical modifications, potentiometric titration.

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados (CA) pertencem a um grupo de materiais, de áreas superficiais elevadas, muito utilizados na indústria devido à sua facilidade de obtenção e grande potencial para uso como material adsorvente. Atualmente, a indústria de CA movimentada cerca de US\$ 1 bilhão de dólares anuais, participando em diversos setores industriais, como o processamento de alimentos, farmacêutico, químico, petroleiro, automobilístico, etc (COSTA, 2007). As principais aplicações estão relacionadas a processos de purificação, recuperação de produtos, remoção de compostos orgânicos e metais em solução, além de suporte de catalisadores.

Dentro deste contexto de crescente utilização de carvão ativado na remoção de compostos orgânicos de corpos d'água e na remoção de contaminantes presentes em efluentes, este trabalho investiga a produção de CA a partir de diferentes matérias primas de baixo custo, i.e. resíduos ósseos bovinos e casca de semente de *Moringa oleifera*.

Carvões obtidos a partir de osso bovino mostram baixo teor de carbono e neste trabalho várias estratégias foram investigadas para o aumento da área superficial destes carvões. Os carvões foram caracterizados quanto à sua área superficial, número de iodo, remoção de azul de metileno, textura determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os carvões produzidos a partir da casca de moringa foram modificados quimicamente através de oxidação controlada com HNO_3 para a criação de grupos superficiais carboxílicos $-\text{COOH}$. Além disso, foram feitas reações dos carvões oxidados com H_2O_2 para a produção de grupos perácidos $-\text{COOOH}$, que podem dar ao CA aplicações únicas para processos de oxidação. Estes carvões modificados foram caracterizados por IV e titulações potenciométricas e inicialmente testados na degradação de solução de permanganato de potássio.

Portanto, na primeira parte dos resultados será abordada a produção de carvão ativado a partir de resíduos ósseos bovinos. Na segunda parte, será discutida a produção de carvão ativado a partir de cascas de sementes de *Moringa oleifera*. Na terceira parte, serão mostradas as mudanças iniciais observadas no carvão obtido a partir do carvão de casca de semente de moringa com melhor resultado em área específica, carvão 8, tratado com agentes oxidantes ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARVÃO ATIVADO

2.1.1 – Definição

O termo *carvão ativado* em seu sentido mais amplo, inclui uma ampla gama de materiais amorfos, à base de carbono, preparados para apresentar um elevado grau de porosidade e uma extensa superfície intraparticular (Bansal *et al.*, 1988).

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores (Figura 2.1) e assim sucessivamente. Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) o carvão ativado possui poros de 3 diferentes diâmetros – macroporos, de maior tamanho acima de 50nm; mesoporos, de tamanho intermediário, entre 50 e 2nm e microporos, de menor tamanho, abaixo de 2nm (Bégin *et al.*, 1990).

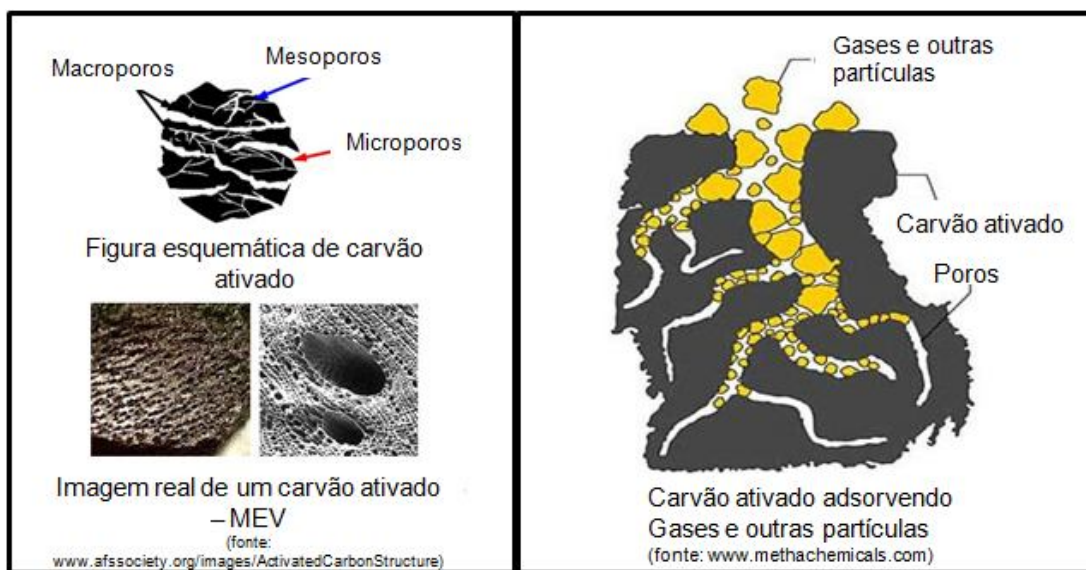


Figura 2.1 – Estrutura física de um carvão ativado

2.1.2 – Processo de produção

O carvão ativado pode ser obtido por pirólise e ativação (Figura 2.2), basicamente, de qualquer precursor rico em carbono, seja de origem vegetal, como madeira, de origem animal, como ossos, ou de origem sintética, como resinas fenólicas, furfurílicas, poliacrilonitrila, etc. Para que o precursor possa ser utilizado para a produção de CA deve apresentar algumas características, tais como: (i) não fundir na temperatura de carbonização, (ii) ter baixo conteúdo de matéria inorgânica, (iii) baixa degradação durante estocagem e (iv) fácil ativação com alto rendimento. (Costa, 2007).

A **carbonização (pirólise)** da matéria-prima consiste em uma decomposição térmica do material carbonáceo, em temperaturas de 500-900°C, eliminando espécies não carbônicas e produzindo uma massa de carbono fixa - estrutura porosa rudimentar primária – e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis - licor pirolenhoso. Durante este processo complexas reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e massa acontecem. Até 180°C ocorre a perda de umidade do material, as hidroxilas da celulose ligam-se formando água. Entre 180°C e 290°C ocorre a degradação da hemicelulose e liberação de CO, CO₂ e ácido acético na forma de voláteis. Acima de 370°C ocorre a degradação total da celulose e da lignina ocorrendo a formação de CO, H₂, CH₄ e CO₂, além dos alcatrões pesados e alguns hidrocarbonetos. (Cortez *et al.*, 2008).

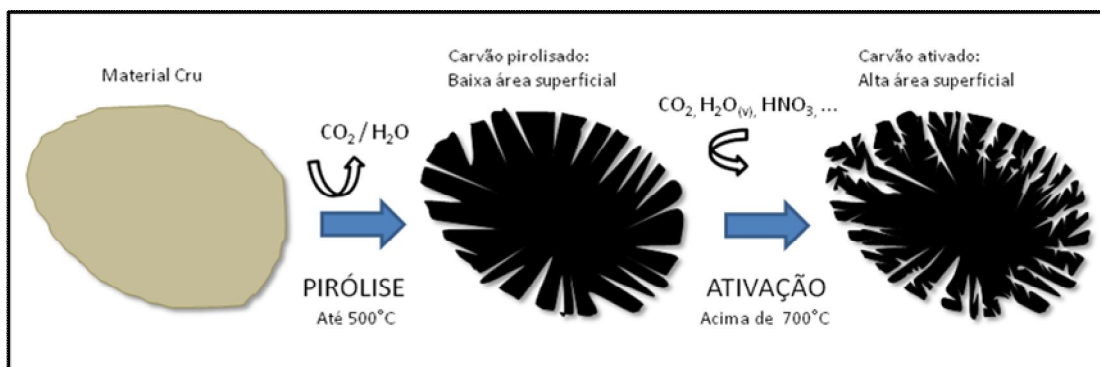


Figura 2.2 – Etapas de produção de carvões ativados

A outra etapa, a **ativação**, ocorre em temperaturas acima de 700°C, e pode ser de 2 tipos (Borges *et al.*, 2005):

- i. Ativação Física → as moléculas se ligam fracamente ao adsorvente, não alterando suas características físicas. Utiliza no processo, vapores de água, CO₂, ou uma mistura destes dois gases.
- ii. Ativação Química → ocorre a ligação de valências livres das moléculas do adsorvente no adsorbato. Utiliza agentes ativantes, como ZnCl₂, HNO₃, H₂SO₄ e hidróxidos de metais alcalinos.

2.1.3 – Propriedades adsortivas

As propriedades adsorventes de um carvão são essencialmente atribuídas à sua grande área superficial, um alto grau de reatividade da superfície, o efeito de adsorção universal, e um tamanho de poros favorável, o que torna a superfície interna acessível, aumenta a taxa de adsorção, e aumenta a resistência mecânica (Bansal *et al.*, 1988).

A capacidade de adsorção de um carvão ativado é determinada pela a estrutura física ou porosa, mas fortemente influenciada pela estrutura química da superfície de carbono. Em grafites que têm uma estrutura cristalina altamente ordenada, a capacidade de adsorção é determinada principalmente pelo componente de dispersão das forças de Van der Waals. No caso dos carvões ativados o processo adsortivo será influenciado pela presença de oxigênio nos grupos carbonílicos, carboxílicos, lactonas, quinonas, hidroquinonas e fenóis, como mostra a Figura 2.3 (Bansal *et al.*, 2005).

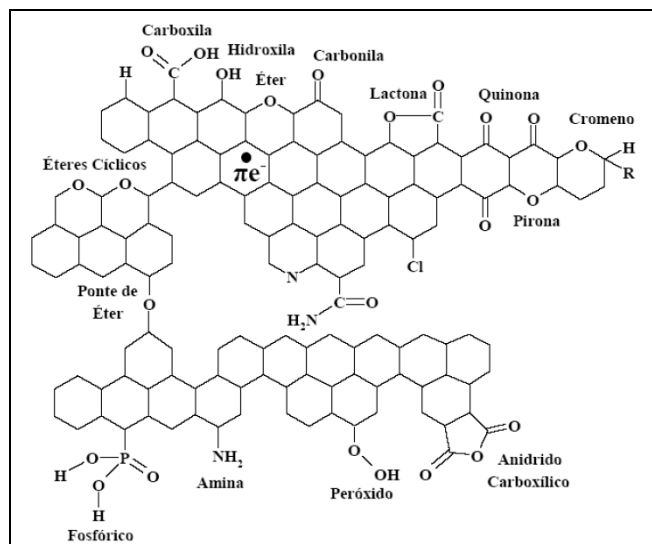


Figura 2.3 – Possíveis grupos químicos presentes na superfície de carvões ativados
(Leon y Leon, 1997)

Todos estes grupos funcionais apresentam diferentes pKa entre si e a mudança no potencial hidrogeniônico (pH), em diferentes soluções aquosas, pode causar a protonação dos mesmos, facilitando a interação da superfície porosa do carvão com as moléculas dissolvidas ou dispersas em água ou ar.

2.1.4 - Estrutura porosa de um CA

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros de um material podem ser classificados em três grupos: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2\text{nm} < d < 50$ nm) e macroporos ($d > 50\text{nm}$). A grande maioria dos carvões ativados comerciais possui área superficial específica na ordem de $800\text{-}1500$ m^2/g e máximo de distribuição de volume de poros em função do raio na faixa de microporos ($0.4\text{-}2$ nm), sendo classificados como um material predominantemente microporoso. (Bansal *et al.*, 1988).

Os poros do CA são comumente do tipo fenda, formados pelos planos de camadas gráficas na estrutura do CA, conforme ilustra a Figura 2. .

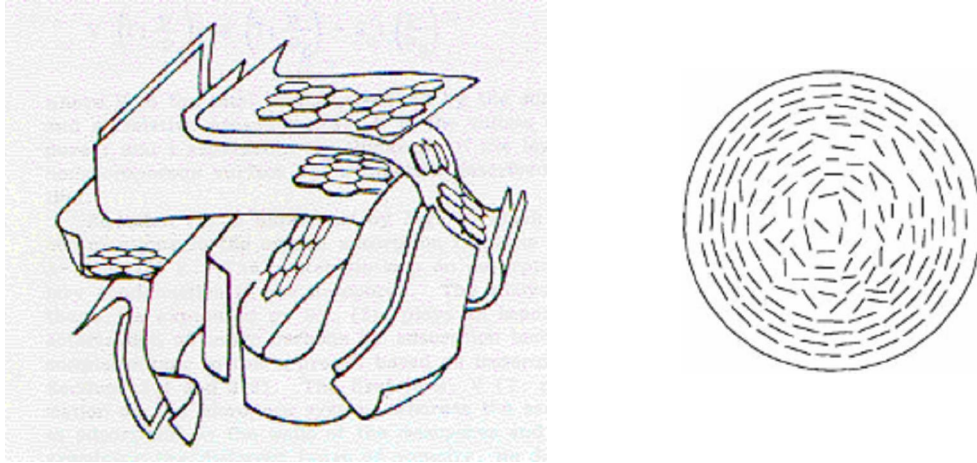


Figura 2. 4 - Desenhos esquemáticos da estrutura porosa de um carvão ativado

O carvão é por natureza um material microporoso. Embora estes poros confirmem alta área superficial, o diâmetro é muito pequeno, deixando os poros inacessíveis para diversos tipos de moléculas com tamanhos maiores. Mas os CA's possuem também meso e macroporos. Estes poros não possuem a mesma importância dos microporos no processo de adsorção, mas agem como meios de transporte para as moléculas, especialmente os mesoporos. A Figura 2. ilustra a estrutura porosa típica de um carvão ativado.

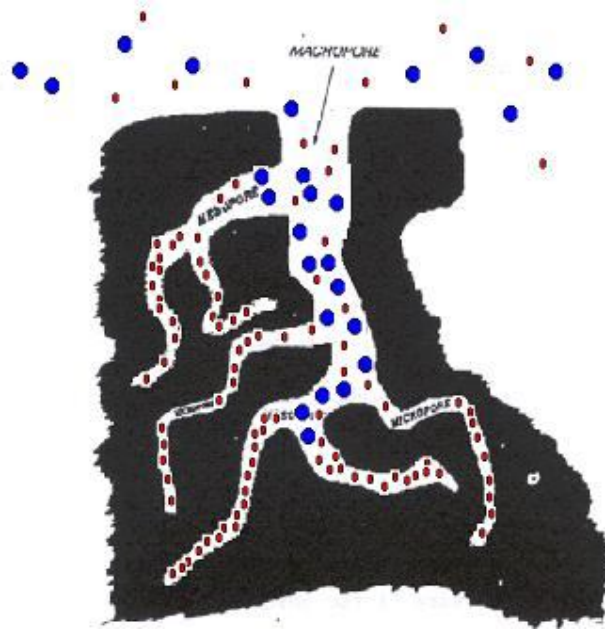


Figura 2.5 - Ilustração da estrutura porosa de um carvão ativado

2.1.5 – Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir de experimentos realizados em temperatura constante, e que fornecem dados sobre a capacidade adsorvativa do material adsorvente. Nesses experimentos, uma amostra do adsorvente é colocada em presença do adsorvato em fase líquida ou gasosa, e após um determinado tempo, no qual o equilíbrio é estabelecido, mede-se a quantidade de substância adsorvida.

O experimento clássico de obtenção da isoterma de adsorção a partir da qual a estrutura de poros do material é obtida experimentalmente, como é o caso do carvão ativado, consiste na determinação da adsorção de nitrogênio líquido. A amostra de adsorvente é colocada em um espaço em ausência de ar (vácuo) e mantida a uma temperatura constante, e é feita a injeção de uma quantidade conhecida de nitrogênio puro. A operação é executada à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, 77,35K sob pressão de 1atm. A pressão do sistema é em seguida registrada ao longo do tempo, e diminui rapidamente de seu valor inicial para um valor fixo denominado pressão de equilíbrio. Neste momento é medida a quantidade adsorvida pelo carvão ativado através do volume de gás removido da fase livre. Essa quantidade é expressa em volume (V_a)

nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). A pressão do sistema é expressa na forma de pressão relativa (P/P_0), ou seja, a pressão de equilíbrio P dividida pela pressão de vapor de equilíbrio do gás P_0 . As quantidades de nitrogênio injetadas inicialmente são gradualmente aumentadas (adsorção) até valores em que o material atingiu a saturação, ou seja, valores em que o material não mais adsorve. Em seguida o procedimento inverso é conduzido (dessorção), ou seja, a pressão é reduzida gradualmente e mede-se a quantidade adsorvida remanescente. A isoterma de adsorção consiste na curva que expressa a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa P/P_0 .

Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases. A maioria destas isotermas resulta de adsorção física, e podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes, ou seja, os tipos de I a V da classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmett and Teller, como mostra a Figura 2.6 (Soares, 2001).

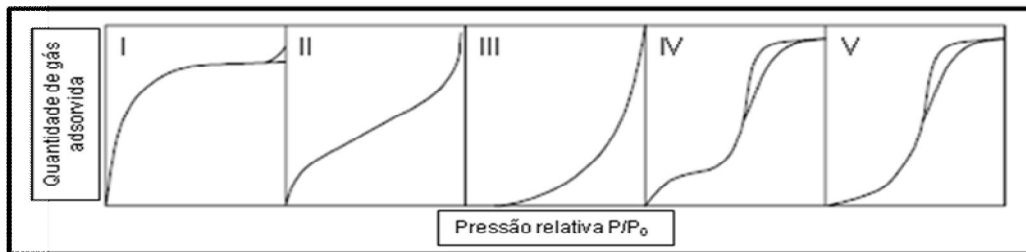


Figura 2.6 – Isotermas de adsorção segundo a classificação BET (Soares, 2001)

Cada tipo de isoterma está relacionado com um tipo de poro presente no adsorvente. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção, caracterizando o que se denomina fenômeno de histerese, que é consequência da presença de finos capilares, e é mostrado com mais detalhes na Figura 2.7. Finalmente, as isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (Claudino, 2003).

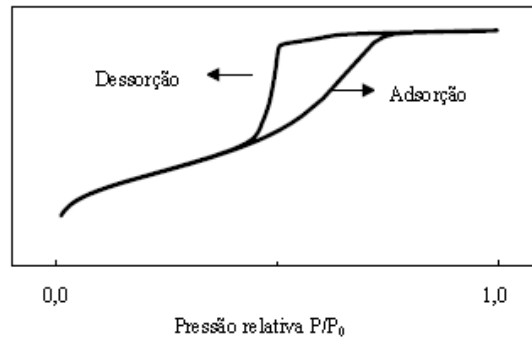


Figura 2.7 – Fenômeno de histerese

O fenômeno da histerese foi explicado pela presença de capilares e esta parte da isoterma é utilizada para a avaliação da distribuição de tamanho dos poros. Seguindo a curva de desorção a pressão é reduzida a partir do valor de saturação, mas as moléculas de gás condensadas nas cavidades capilares de adsorventes não evaporam tão facilmente como as do líquido livre, devido à diminuição da pressão de vapor do líquido sob o menisco côncavo que se forma no interior do capilar (Bansal *et al.*, 1988).

Da mesma forma que existe uma classificação para o tipo de poro como visto na Figura 2.5, também há uma classificação para o tipo de histerese como mostra a Figura 2.8. Cada tipo de histerese está relacionado à forma do mesoporo envolvido: Histerese do tipo A representa mesoporos da forma cilíndrica. Histerese do tipo B está relacionada com mesoporos tipo fenda. Histerese do tipo C ou D representam mesoporos em forma cônica e ou de cunha. Finalmente, histerese do tipo E está relacionada com mesoporos em formato de garrafa.

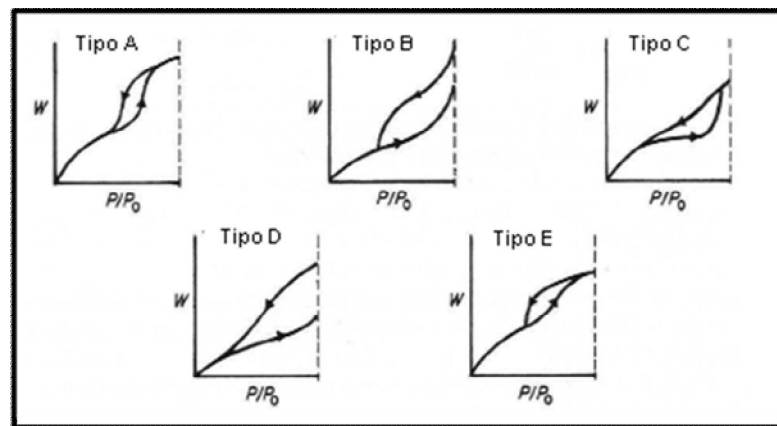


Figura 2.8 – Tipos de Histerese (Bansal *et al.*, 1988)

2.2. *Moringa oleifera*

2.2.1 – Etnobotânica

Moringa é uma planta tropical pertencente à família *Moringaceae*, proveniente do noroeste da Índia e introduzida no Brasil na década de 50. Cresce rapidamente, mesmo em solos com umidade relativamente baixa, sendo encontrada comumente em média altitude, próximo ao Himalaia (Ndabigengesere *et al.*, 1995).

Segundo Anwar *et al.* (2007), o gênero *Moringa*, único representante da família *Moringaceae*, é constituído por quatorze espécies amplamente distribuídas nas regiões tropicais do planeta. Dentre estas espécies descritas para o gênero, destaca-se a *Moringa oleifera* Lam., conhecida popularmente como “quiabo-de-quina”, “lírio branco” ou apenas “moringa”.

Possui médio porte podendo atingir até 5m de altura. Possui flores brancas, sementes protegidas por baga e folhas arredondadas e comestíveis (Figura 2.9).



Figura 2.9 – Flores e sementes da *Moringa oleifera* (fonte: www.bidorbuy.co.za)

Suas folhas possuem relevantes concentrações de β -caroteno, cálcio, potássio, proteínas, vitamina C e cerca de 23.000 UI de vitamina A, sobressaindo-se entre olerícolas consagradas como brócolis, cenoura, couve, espinafre e alface, que possuem, respectivamente, 5.000; 3.700; 2.200; 1.900; 1.000 UI de vitamina o que justifica a intensa tentativa em difundí-la como hortaliça, principalmente em comunidades carentes onde há desnutrição

infantil. Suas sementes possuem forte poder aglutinante o que facilita a clarificação em água bruta (Siddhuraju *et al.*, 2003; Silva e Kerr, 1999).

2.2.2 – Aplicação como agente coagulante

As sementes de Moringa são ricas em polissacarídeos que auxiliam no processo de floculação/sedimentação de material particulado em água bruta. Ndabigengesere *et al.* (1995) concluíram que a ação coagulante da *Moringa oleifera* deve ser atribuída à presença, nas sementes, de proteínas catiônicas solúveis. Silva *et al.* (2001) estudaram a utilização de coagulantes naturais no tratamento de efluentes da indústria têxtil e observaram que, comparativamente aos coagulantes químicos utilizados, as sementes trituradas de *Moringa oleifera* apresentaram uma alternativa promissora no tratamento físico-químico dessas águas residuárias (Tabela 2.1), podendo ser empregada como auxiliar no tratamento primário, já que proporciona aumento na eficiência dos decantadores para remoção de sólidos em suspensão.

Tabela 2.1 – Eficiência de remoção de cor e turbidez de diferentes coagulantes
(fonte: Silva, 2001)

| Coagulante | Dosagem (mg/L) | Remoção (%) | | Remoção (%) | |
|--|-------------------|--------------|----------|------------------|----------|
| | | Esgoto bruto | | Efluente Tratado | |
| | | Cor | Turbidez | Cor | Turbidez |
| Al₂(SO₄)₃.18H₂O | 20 | 59 | 56 | 22 | 38 |
| | 40 | 54 | 52 | 25 | 40 |
| | 80 | 59 | 56 | 22 | 38 |
| | 120 | 63 | 64 | 27 | 42 |
| FeCl₃ | 20 | 63 | 58 | 25 | 36 |
| | 40 | 64 | 59 | 29 | 40 |
| | 80 | 61 | 57 | 18 | 29 |
| | 120 | 64 | 60 | 14 | 24 |
| Quitosana | 1 | 85 | 85 | 58 | 67 |

| | | | | | |
|----------------|-----|----|----|----|----|
| | 2 | 85 | 84 | 55 | 62 |
| | 3 | 85 | 84 | 53 | 62 |
| | 4 | 86 | 85 | 59 | 67 |
| Moringa | 100 | 63 | 58 | 58 | 67 |
| | 200 | 84 | 83 | 57 | 64 |
| | 400 | 90 | 89 | 67 | 73 |
| | 500 | 92 | 92 | 68 | 76 |

2.2.3 – Propriedades farmacêuticas

Segundo Siddhuraju e Becker (2003), as folhas da Moringa possuem propriedades antioxidantes presentes em substâncias como ácido ascórbico, flavonóides, compostos fenólicos e carotenóides. Nas Filipinas, é conhecida como “*mother’s best friend*” por causa de sua utilização no aumento da produção de leite, além da prescrição no tratamento da anemia.

Uma série de propriedades medicinais tem sido atribuída a várias partes da planta (Tabela 2.2). Quase todas as partes - raízes, cascas, goma, folha, frutas (casca), flores, sementes e óleo de semente tem sido utilizados para várias doenças na medicina indígena do Sul da Ásia, incluindo o tratamento de inflamação, doenças infecciosas, juntamente com tratamento cardiovascular, gastrointestinal, e no auxílio a distúrbios hematológicos e hepatorreais. (Anwar *et al.*, 2007).

Tabela 2.2 – Propriedades medicinais da *Moringa oleifera* Lam.(fonte: Anwar *et al.*, 2007)

| Parte da planta | Uso medicinal | Referência |
|-----------------|--|---|
| Raiz | Inibe a formação de cálculo renal, aumenta a circulação na pele, carminativo, contraceptivo, antiinflamatório, estimulante nas aflições paralíticas, age como um tônico cardíaco/circulatório, usado como laxante, abortivos, tratamento de reumatismo, inflamações, dores articulares, dores lombares ou dor nos rins e constipação intestinal. | The Wealth of India, 1962; Padmarao et al., 1996; Dahot, 1988; Ruckm et al., 1998 |

| | | |
|-----------------------|---|---|
| Folhas | Purgativo, aplicadas como cataplasma para feridas, tratamento de dores de cabeça, usado para hemorróidas, febre, dor de garganta, bronquite, infecções de olhos e ouvidos, escorbuto, diminuição de muco. O suco das folhas pode auxiliar no controle dos níveis sanguíneos de glicose e podem ajudar na diminuição do inchaço glandular. | Morton, 1991; Fuglie, 2001; Makonnen et al., 1997; The Wealth of India, 1962; Dahot, 1988 |
| Casca do caule | Aumenta a circulação da pele, usada para curar inflamações oculares, tratamento de pacientes com delírio, tratamento da esplenomegalia, tratamento de tuberculose, úlceras e tumores em geral. Alivia dores de ouvido e de dente. | Bhatnagar et al., 1961; Siddhuraju e Becker, 2003 |
| Goma | Uso para prevenção de cárie dentária, adstringente. A goma misturada ao óleo de gergelim é utilizada para alívio de crises de enxaquecas, febres, constipação intestinal, disenteria, asma, sífilis e no tratamento de reumatismos. | Fuglie, 2001 |
| Flores | Alto valor medicinal como estimulantes, afrodisíaco, colágeno, abortivo, utilizado no tratamento de inflamações, doenças musculares, tumores, esplenomegalia, diminuição do colesterol sérico, fosfolípidios, triglicérides. Melhora do perfil lipídico do fígado e do coração. Aumenta a excreção fecal do colesterol. | Nair e Subramanian, 1962; Bhattacharya et al., 1982; Dahot, 1998; Siddhuraju e Becker, 2003. Metha et al., 2003 |
| Sementes | O extrato da semente exerce seu efeito protetor, diminuindo peroxidação lipídica no fígado. Foi isolado no extrato etanólico das sementes substâncias antihipertensivas como tiocarbamato, glicosídeos e isotiocianato. | Faizi et al., 1998; Lalas e Tsaknis, 2002 |

As sementes de *Moringa* contêm um princípio com atividade antimicrobiana, a pterigospermina, bem como os glicosídeos moringina, 4-(α -L-ramnosilori)-isotiocianato de benzila e 4-(α -L-ramnosilori)-fenil-acetonitrila. Estes componentes antimicrobianos agem principalmente contra *Bacillus subtilis*, *Mycobacterium phei*, *Serratia marcescens*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella* e *Streptococcus*, o que justifica seu emprego na preparação de pomadas antibióticas (Rangel, 2003).

2.2.4 - Carvão ativado de casca de semente de *Moringa oleifera*

2.2.4.1 Características do carvão

Segundo Pollard *et al.* (1995), carvões ativados de alta qualidade podem ser produzidos a partir de cascas de sementes de *Moringa oleifera* Lam. Cascas pirolisadas e ativadas em vapor d'água apresentaram volume de microporos da ordem de $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e área superficial de $734 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os resultados de análise térmica da casca da semente (Figura 2.10) mostra a perda de umidade entre 20 e 180°C, e a partir daí as transições θ_2 , θ_3 , e θ_4 , características do processo de decomposição pirolítica.

θ_2 – entre 180 e 290°C - início da degradação de hemicelulose

θ_3 – entre 290 e 370°C – degradação da celulose

θ_4 – acima de 370°C – degradação da lignina e liberação de alcatrões

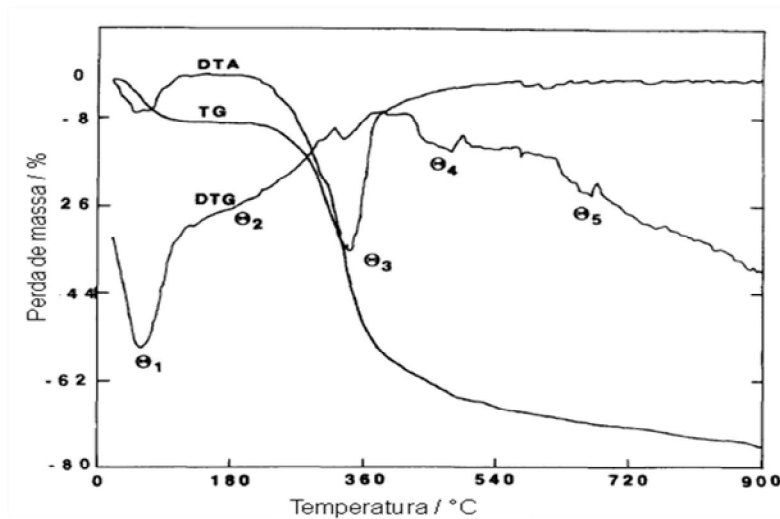


Figura 2.10 – TGA da casca da semente de *Moringa oleifera* Lam. (Pollard *et al.*, 1995)

Resíduos de casca de sementes de *Moringa* podem ser encontrados em quantidade relevante na Ásia e já no nordeste brasileiro, onde esta planta é facilmente cultivada devido as características climáticas (Guirra, 2008). Trabalhos anteriores demonstraram que carvões ativados produzidos a partir de cascas de sementes de

Moringa apresentam alta área superficial, cerca de $750 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cascas pirolisadas a 800°C durante 30 a 120 min apresentaram remoção de 80 a 90% de fenol e 4-nitrofenol, área superficial acima de $710 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e número de iodo acima de $500 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ (Warhurst *et al.*, 1997).

2.2.4.2 Remoção de cianotoxinas

A intensificação das atividades antrópicas, simultaneamente a um manejo inadequado dos recursos hídricos, tem ocasionado o aumento da eutrofização de corpos d'água. Este fato aumenta a proliferação excessiva de algas e cianobactérias que causam sabor e odor desagradável à água, além de produzir toxinas tóxicas ao corpo humano. Dentre as toxinas atenção especial é dada às hepatotoxinas, dentre as quais se destacam as microcistinas. Apresentam em mais de 60 variantes, sendo as mais comuns a microcistina RR, MC-RR, e a microcistina LR, MC-LR (Hoeger *et al.*, 2005).

Segundo Freitas (2009), carvões de casca de semente de Moringa apresentam remoção de microcistinas que varia de 60 a 95% durante tempo de contato de 30 min (Figura 2.11).

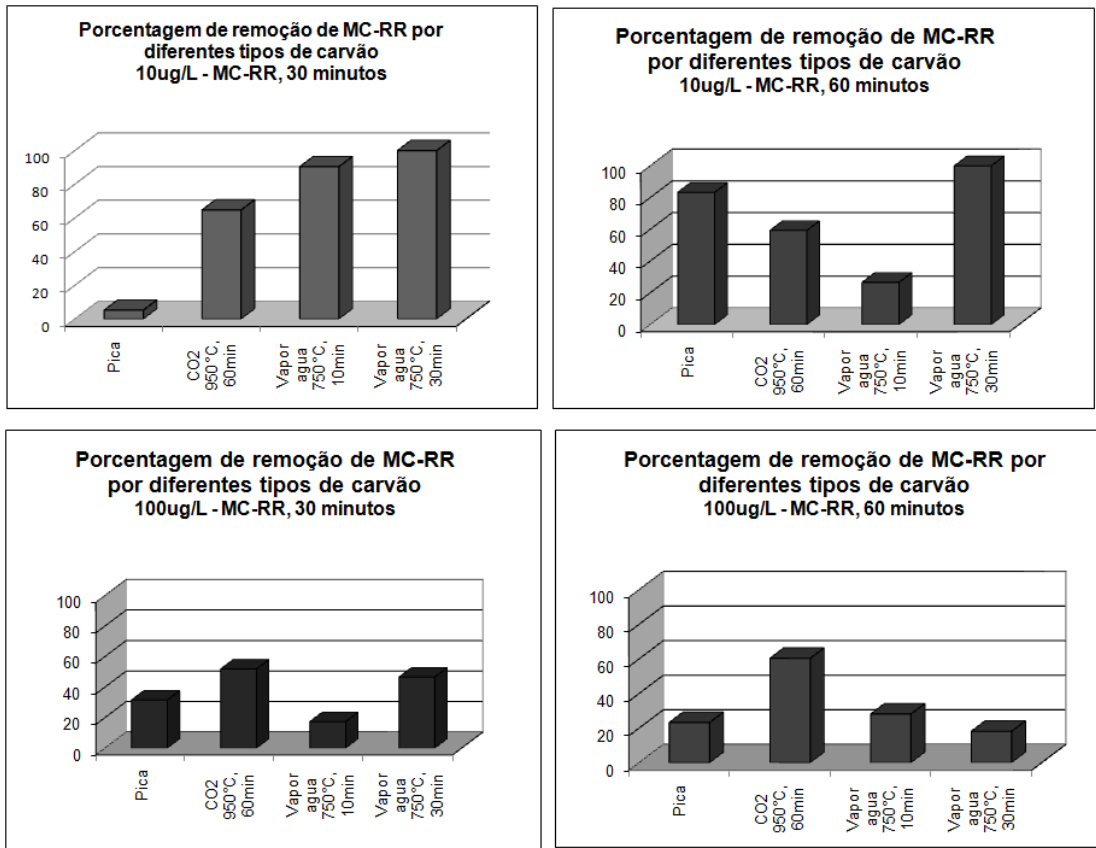


Figura 2.11 – Percentual de remoção de microcistinas da Lagoa do Gambá - Ouro Preto-MG, medidos em HPLC (Freitas, 2009)

2.3. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS ÓSSEOS BOVINOS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

2.3.1 – Características e composição química da matéria-prima

Ao examinar macroscopicamente um osso esponjoso seco, conforme mostra a Figura 2.12, abaixo, pode-se identificar o osso compacto (indicado na figura por setas) e o osso esponjoso ou trabecular, ao meio. A superfície de corte do osso compacto, denso ou cortical, aparece sólida, ao passo que a do osso esponjoso tem a aparência de uma esponja, ou uma estrutura porosa, onde se localizava a medula óssea (Filho, 2006).

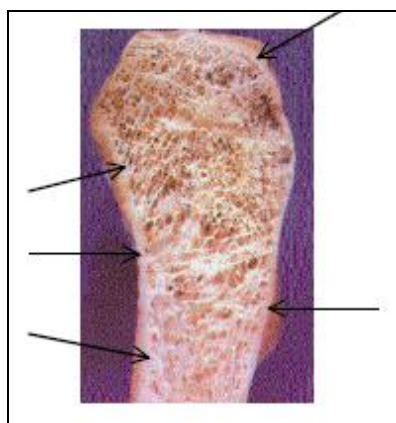


Figura 2.12 – Corte longitudinal em amostra óssea (Filho, 2006)

O osso cortical (a parte externa, compacta, que reveste os ossos) úmido é composto de 22% em peso de material orgânico (dos quais 90 a 96% em peso correspondem a colágeno), de 69% de material inorgânico com estrutura cristalina da hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$], e os restantes 9%, corresponde a material orgânico, de outros tipos que não colágeno, e água, conforme mostra a Figura 2.11, e confirmado pela figura 2.13, por análise termogravimétrica. Também há outros íons de minerais, dos tipos citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{4-}$), carbonato (CO_3^{2-}), fluoreto (F) e a hidroxila (OH), que podem trazer diferenças sutis no aspecto microestrutural do

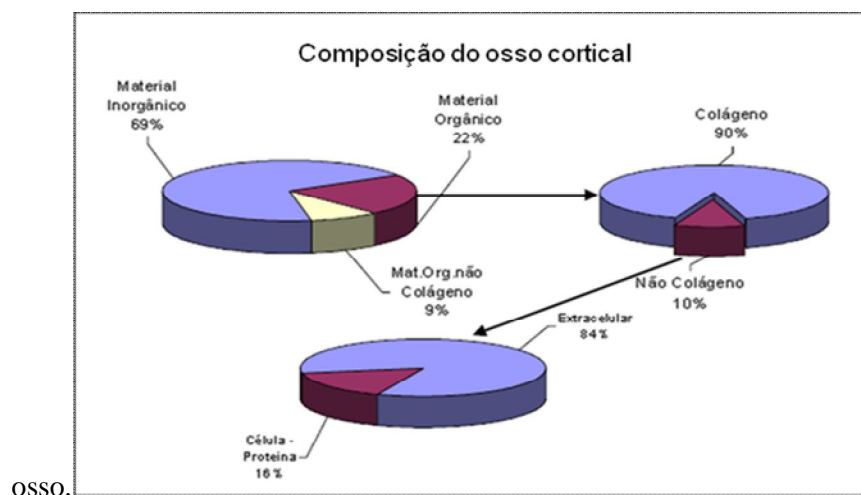


Figura 2.13 – Composição química do osso cortical (Fonte: Park e Lake, 2007)

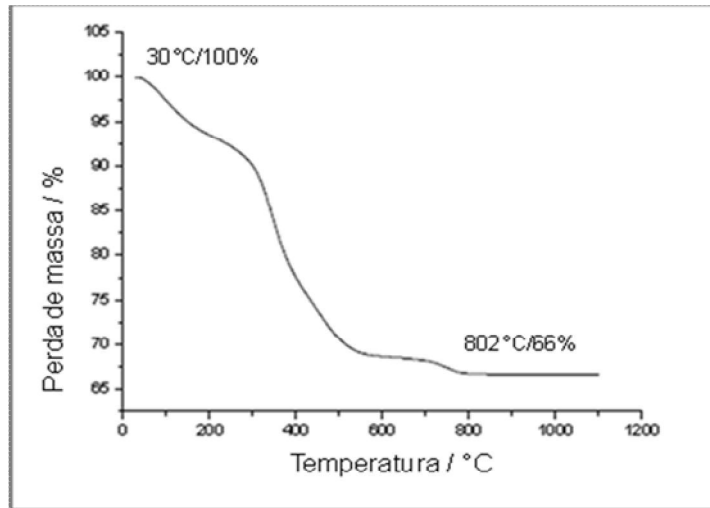


Figura 2.14 – Análise termogravimétrica do osso em pó (Filho, 2006)

Por ser formada por cátions Ca^{+2} , ânions PO_4^{-3} e OH , a hidroxiapatita permite combinações com diversos metais, como chumbo, cádmio, cobre, zinco, estrôncio, cobalto, ferro, etc, além de combinar-se com alguns ânions, como carbonatos, silicatos, sulfatos e fluoretos. (Thomson *et al.*, 2003; Mavropoulos, 1999).

Os átomos de cálcio e fósforo formam um arranjo hexagonal no plano perpendicular ao eixo cristalino de mais alta simetria (eixo *c*). Colunas constituídas pelo empilhamento de triângulos equiláteros de íons óxidos (O^{2-}) e de íons cálcio (Ca^{2+}) estão ligados entre si por íons fosfato, como mostra a Figura 2.15 (Costa *et al.*, 2009).

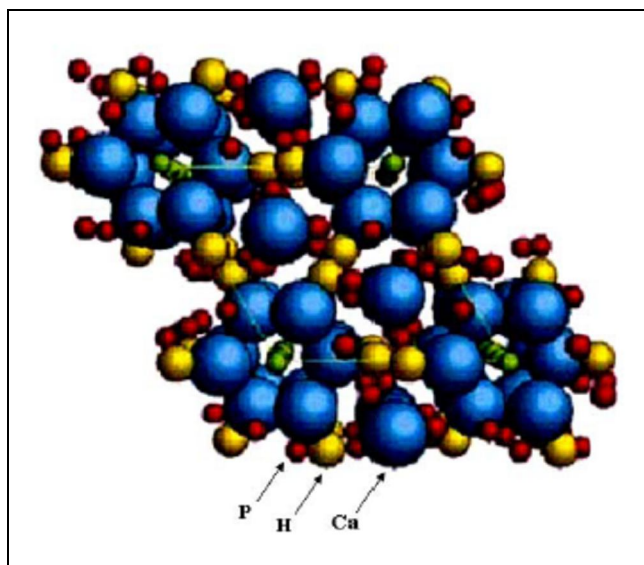


Figura 2.15 – Estrutura tridimensional da Hidroxiapatita

2.3.2 – Remoção de cor na produção açucareira

Em 1812, o carvão ativado de osso (“bone char”) foi usado na preparação de açúcar refinado. Processos como a descoberta da descoloração de melaios por calagem e carbonatação, reduziu a utilização de carvão de osso em determinada época, mas a combinação de materiais adsorventes em diferentes fases do processo de produção logo foi introduzida como polimento do processo de produção de açúcar. (Bansal *et al.*, 2005).

A capacidade de descoloração do carvão ativado depende da estrutura física que envolve o tamanho dos poros e da estrutura química, que inclui a acidez, a alcalinidade da superfície do carvão, como também depende da natureza das substâncias químicas que causam cor no açúcar. Normalmente, em pH menor, a descoloração do açúcar acontece mais facilmente, um pH em torno de 4,5 tende a ser ideal para tal processo, aumentando a eficiência do carvão ativado. (Bansal, 2005; Rodrigues, 2000).

2.3.3 – Aplicação ambiental do carvão de osso

Na área ambiental, a hidroxiapatita carbonizada ou, em outras palavras, o carvão ativado de osso bovino, apresenta uma alta capacidade em remover metais pesados, não só de águas e solos contaminados, mas também de dejetos industriais. Esta aplicação tem sido objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxicidade proveniente desses metais, em especial o chumbo, aliado ao fato de os resíduos ósseos bovinos representarem matérias primas de baixo custo e amplamente disponíveis (Costa *et al.*, 2009).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Todos os reagentes e matérias-primas foram utilizadas sem nenhum tipo de lavagem ou modificação, salvo exceção das cascas de sementes de moringa que foram trituradas. Discrimina-se abaixo as origens desses materiais.

- As sementes de *Moringa oleifera* foram compradas na empresa Arbocenter, de Birigui-SP;
- Ácido Nítrico P.A., Synth, 65,0%;
- Ácido Clorídrico P.A., Quimex, 38,0%;
- Ácido Fosfórico P.A., Synth;
- Iodeto de Potássio, Synth, 99,0%
- Iodato de Potássio, Synth, 99,4 - 100,4%;
- Tiosulfato de Sódio, Synth, 99,5 - 101,0%;
- Iodo ressublimado, Synth, 99,8%;
- Permanganato de Potássio, Nuclear (CAQ), 99,0%;
- Hidróxido de Sódio (micropérolas), Vetec, 98,0%;
- Peróxido de Hidrogênio, Synth, 29%;
- Sacarose comercial
- Álcool Etílico Absoluto, Quimex, 99,5%.

3.2. CARBONIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Toda a matéria-prima, sementes de Moringa, resíduos ósseos bovinos foi triturada em moinho de argolas durante 30s e as amostras padronizadas em peneiras de 25 mesh. A pirólise do material consiste no aquecimento a temperaturas que variam de 500 a 850 °C em atmosfera inerte, gás N₂, durante tempos que variam de 5 a 120 minutos dependendo da matéria-prima. A pirólise da matéria-prima aconteceu em forno

Lindberg/Blue-M, Thermo®, em tubo de quartzo, sob atmosfera dinâmica de N₂, como mostrado na Figura 3.1.

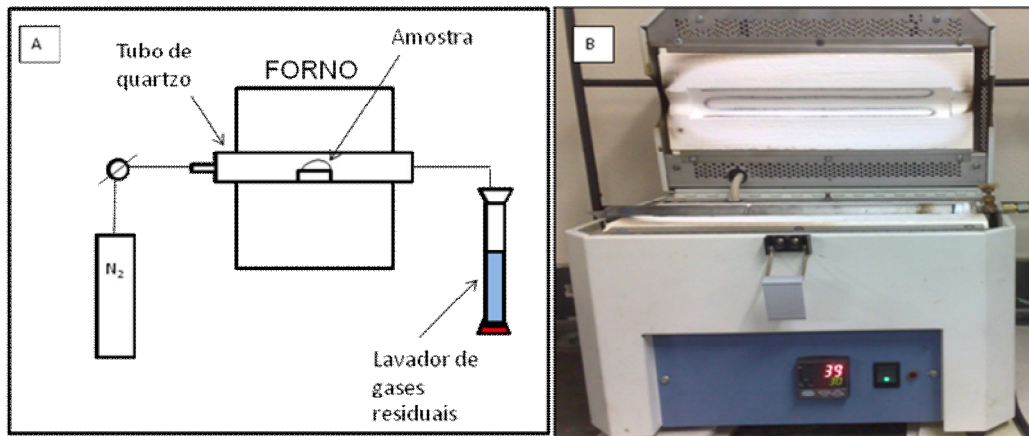


Figura 3.1 – Esquema de produção de carvão pirolisado (A) e foto do forno utilizado (B)

3.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE OSSO BOVINO

Na tentativa de aumentar a área superficial do carvão produzido a partir do resíduo do osso bovino, foi realizada pirólise com a ativação simultânea utilizando atmosfera de CO₂. As pirólises/ativações simultâneas foram feitas de acordo com o esquema mostrado na Figura 3.2, variando-se a temperatura em 600, 750 e 850°C durante 30 min, onde ocorre a mudança estrutural dos componentes orgânicos (Cortez *et al.*, 2008). Os carvões produzidos a partir de resíduos ósseos bovinos foram comparados ao carvão comercial Sulfal, chamado aqui de Su e comparados a um carvão comercial chinês, fornecido pela empresa Bonechar, chamado aqui de XH-28.

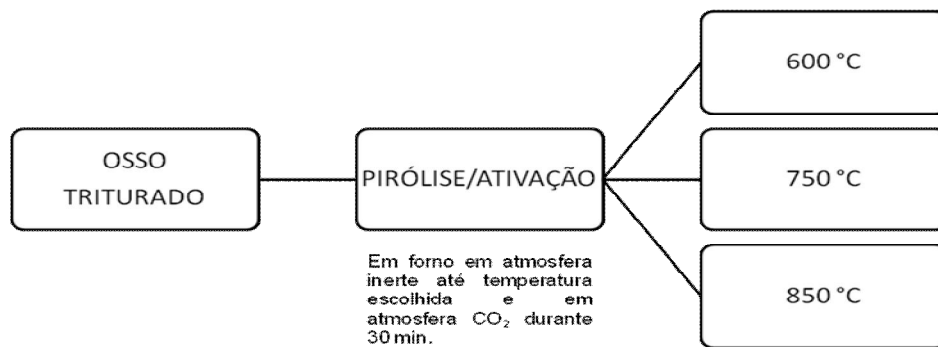


Figura 3.2 – Esquema de produção novos carvões ativados a partir de resíduos ósseos bovinos

A ativação com CO_2 leva à remoção de carbono mais desorganizado. A estrutura porosa é aumentada durante a ativação quando espaços entre as estruturas aromáticas são retiradas de diversos compostos carbônicos desorganizados. O processo de ativação converte a matéria-prima carbonizada em uma forma que contém o maior número possível de poros distribuídos aleatoriamente de várias formas e tamanhos, dando origem a um produto com uma área superficial extremamente mais elevada que a área do material anteriormente carbonizado. (Bansal *et al.*, 1988). Essa mudança é responsável pela formação da estrutura porosa complexa, responsável pelo aumento da área superficial do carvão.

3.4. AUMENTO DO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE CARVÃO DE OSSO

Na tentativa de aumentar o teor de carbono na amostra (Figura 3.3), foi adicionado ao osso triturado, proporções de sacarose, de etanol ou piche de alcatrão.

Foram aumentadas as temperaturas de carbonização da matéria orgânica do osso para 600°C .

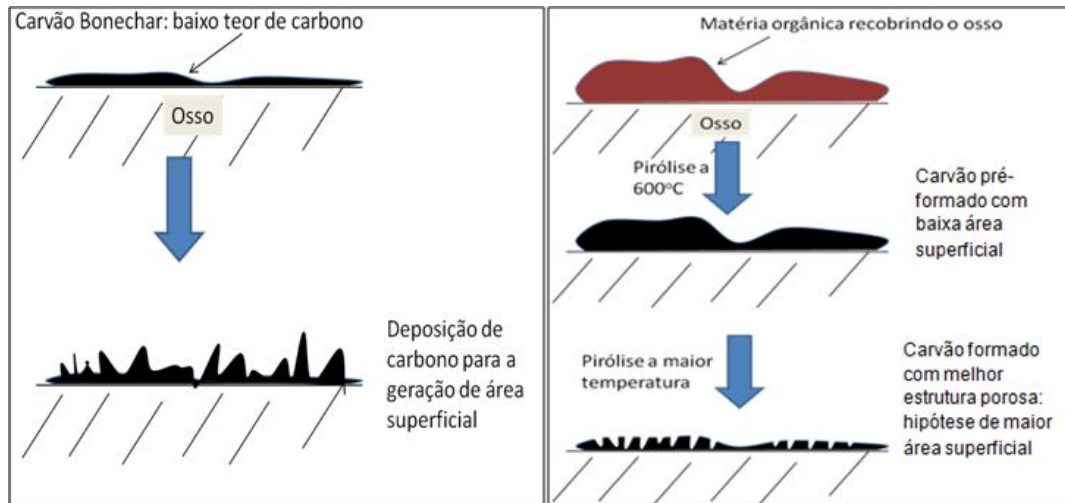


Figura 3.3 – Estratégias para aumento da área superficial do carvão de osso

A deposição de carbono extra sobre o osso bovino triturado foi desenvolvida de 3 formas distintas, Figura 3.4:

- (i) Rota 1: adição de açúcar à matéria prima. A sacarose tem alto percentual de carbono em sua composição e comporta-se como boa fonte de carbono para carbonização;
- (ii) Rota 2: decomposição de etanol para a deposição de carbono. Em altas temperaturas, o etanol se decompõe formando estruturas gráficas na superfície da matéria-prima em aquecimento (Rios *et al.*, 2003).
- (iii) Rota 3: adição de piche de alcatrão, rejeito da indústria petroquímica, podendo ser obtido a baixo custo. (Costa, 2007).

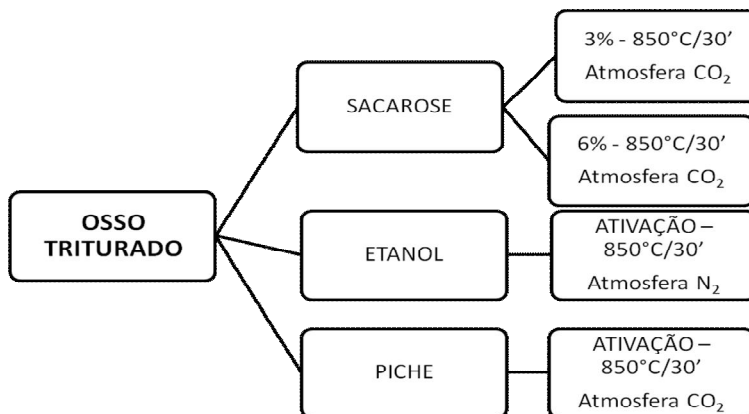


Figura 3.4 - Rotas de produção de carvões ativados com novas fontes de carbono

3.4.1 – Açúcar como fonte de carbono

O osso triturado foi misturado a uma solução concentrada de sacarose, conforme Figura 3.5, para se obter uma proporção osso/açúcar de 1:1,5 e 1:3. Como existe uma perda de 40% em massa do osso, a adição de uma parte e meia de açúcar em uma parte de pó de osso, gerará, após pirólise/ativação, um carvão com aumento de 12,5% em teor de carbono e um aumento de 25% ao se utilizar uma mistura na proporção de 1:3 osso/sacarose. O aumento no teor de carbono por adição de açúcar é baixo, pois o açúcar se decompõe termicamente a 500°C e produz cerca 5% de carbono (sofre perda por decomposição à alta temperatura, em média 95% de perda) (ver análise TG - Figura 3.6).

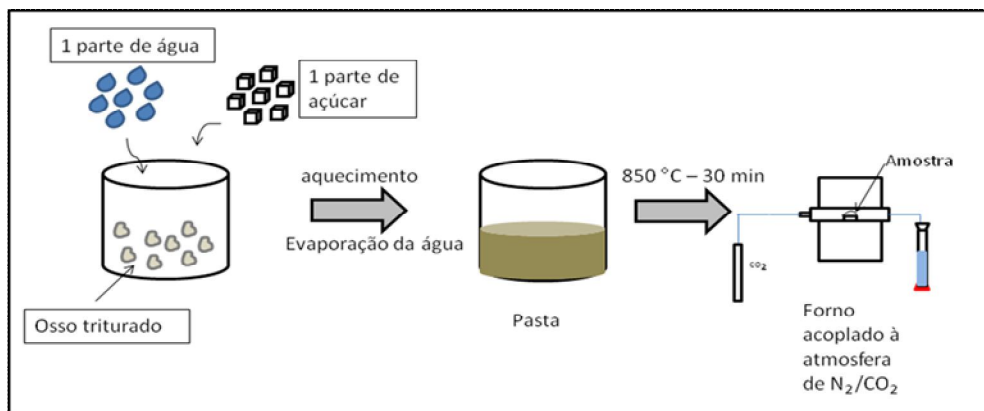


Figura 3.5 – Esquema de produção de carvão com sacarose - ativado com CO₂

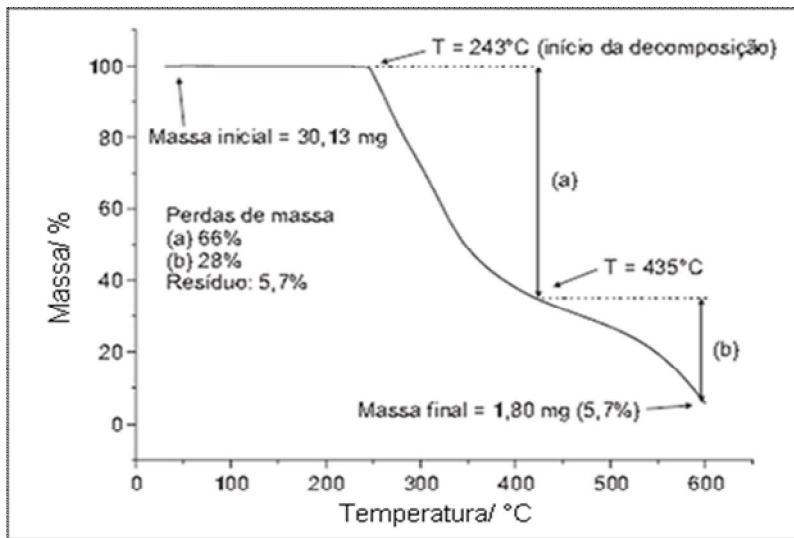


Figura 3.6 – Análise Termogravimétrica da sacarose pura (Fortulan *et al.*, 2006)

3.4.2 – Etanol como fonte de carbono

Para a produção de carvão ativado tratado com etanol, transferiu-se o osso triturado diretamente ao tubo de quartzo e este tubo foi conectado a uma tubulação de cobre onde o fluxo de N_2 arrasta o vapor de etanol formado no balão em aquecimento, conforme mostrado na Figura 3.7. O vapor de etanol se decompõe ao entrar no tubo em alta temperatura gerando deposição de carbono na superfície da amostra. O poder oxidante formado pelo vapor de etanol é suficiente para formação de uma estrutura porosa desenvolvida, logo é feita a pirólise e a ativação em uma única etapa (Purceno, 2010).

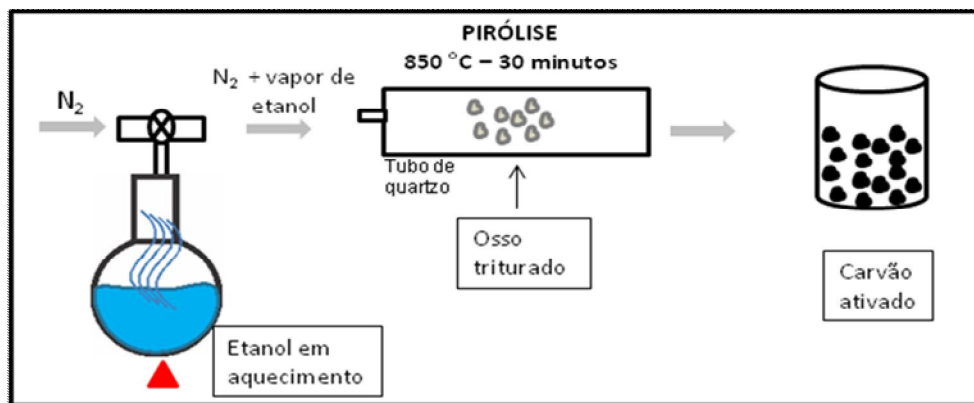


Figura 3.7 - Esquema de pirólise do osso com adição de etanol

3.4.3 - Piche de Alcatrão como fonte de carbono

Osso triturado é misturado a uma solução de piche de alcatrão dissolvido em acetona. A mistura é aquecida até total evaporação e o sólido residual é transferido para o tubo e submetido a aquecimento de 850°C durante 30 minutos em atmosfera dinâmica de N₂/CO₂, fazendo pirólise e ativação em uma única etapa (Rios *et al.*, 2003), Figura 3.8.

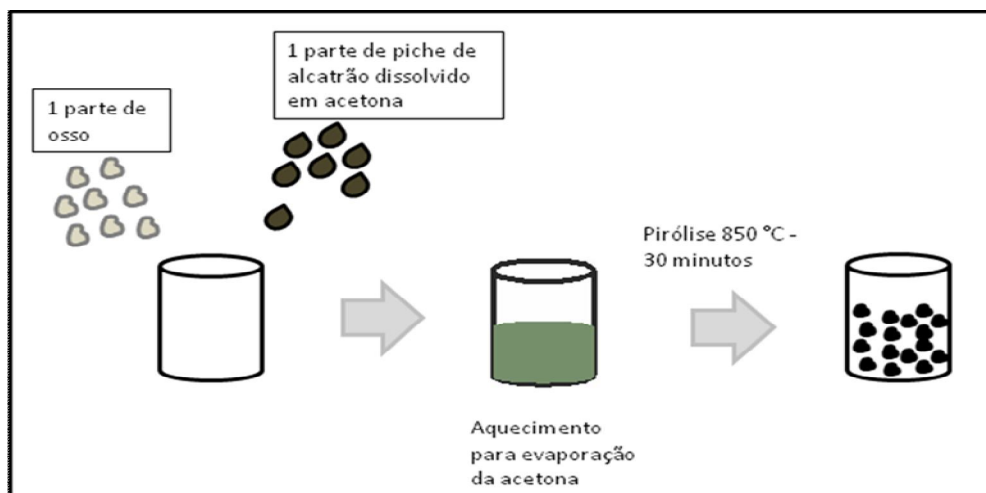


Figura 3.8 – Esquema de pirólise/ativação de carvão produzido com piche de alcatrão

3.5. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE MORINGA

Neste trabalho foi feita a ativação em uma única etapa de sementes de *Moringa oleifera* Lam. triturada (Pollard *et al.*, 1995), com adição, durante a pirólise, de fluidos ativantes (medidos com um controlador digital mostrado na Figura 3.9-B) como gás carbônico (CO₂) ou vapor de água, caracterizando uma ativação física, Figura 3.9-A.

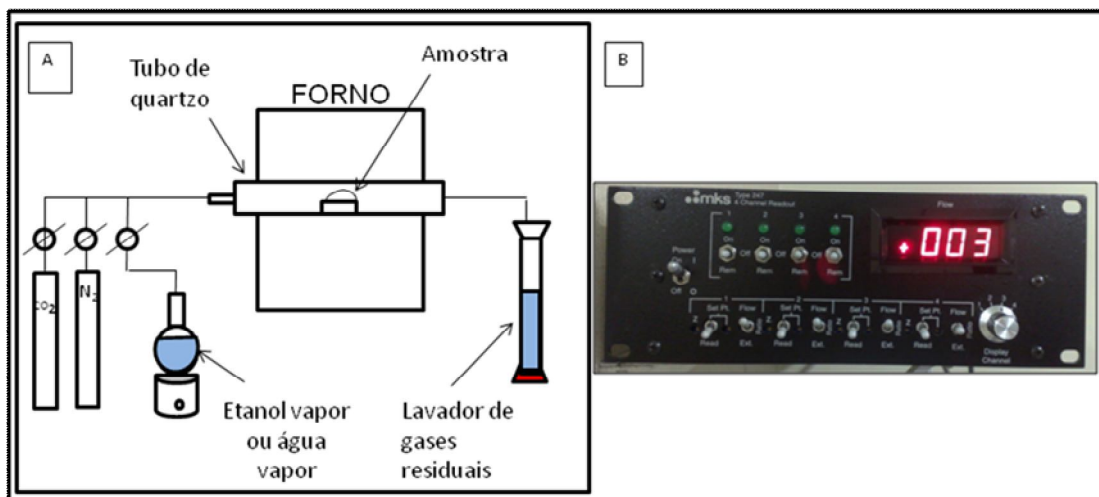


Figura 3.9 – Esquema de pirólise/ativação dos carvões (A); Controlador digital de fluxo (B)

3.6. FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO DE MORINGA

O carvão de moringa com melhor resultado em área específica e número de iodo foi escolhido para ser tratado com ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio. Este tratamento é uma tentativa de criar grupamentos perácidos na superfície do carvão já ativado, para criação de propriedades degradantes de corantes. O carvão escolhido foi o carvão de número 8, mostrado na Tabela 4.9.

3.6.1 - Funcionalização do CA utilizando o HNO₃ concentrado

Os tratamentos foram realizados utilizando-se 10 g do carvão ativado 8 produzido a partir da casca da semente de moringa, mantido sob refluxo a 120°C, com 100 mL de HNO₃ concentrado durante períodos de 1, 3 e 6 horas em capela de exaustão, formando os carvões Sa-1, Sa-3 e Sa-6. Após este tratamento, o excesso de ácido foi eliminado lavando-se os carvões ativados extensivamente com água destilada e solução de NaOH 1M a frio, para se retirar os subprodutos formados no processo de oxidação (ácido melítico). Em seguida, os carvões tratados foram secos em estufa a 60°C.

3.6.2 - Funcionalização do CA usando H₂O₂

O tratamento com peróxido de hidrogênio foi utilizado para produção de grupamentos perácidos na superfície do carvão ativado, previamente lavado com ácido nítrico concentrado. Os carvões perácidos (Sp) foram produzidos a partir da lavagem dos carvões funcionalizados supracitados com peróxido de hidrogênio 50% v/v. Depois desta lavagem a dispersão de carvão é filtrada em filtro de celulose Whatman n°2 e o carvão obtido é seco à pressão reduzida durante 2 horas. Foi escolhida esta maneira de secagem para se evitar a degradação dos prováveis grupos perácidos. Depois de secos, são armazenados em refrigerador a fim de evitar a decomposição térmica dos grupamentos perácidos.

3.6.3 – Teste de degradação de corante com o carvão perácido

Para confirmação acerca dos grupamentos perácidos, os carvões Sp foram testados quanto ao potencial na degradação de permanganato de potássio e comparados aos carvões Sa. Uma solução de 25ppm de permanganato foi preparada em 6 frascos diferentes adicionados, cada um, de uma massa de 50 mg de carvão Sa e Sp. Depois de 2h de agitação foram coletadas amostras de cada solução e analisadas em um espectrofotômetro.

3.7. REMOÇÃO DE CINZAS DOS CARVÕES ATIVADOS

Todas as amostras de carvões ativados, salvo exceção o carvão perácido (grupos perácidos decompõe-se facilmente em presença de água), foram submetidas a uma lavagem em solução de HCl 1M, durante 1h. Posteriormente, foram lavadas 3 vezes com H₂O destilada até pH próximo de neutro e filtradas em papel de filtro Whatman n°2.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PRODUZIDOS

3.8.1- Área superficial

Os valores de área superficial foram obtidos em um sortômetro *Quantachrome Autosorb1*, Figura 3.10, situado no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química, UFMG. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio (gasoso) com 41 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (c.a. 300 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 150 °C durante 20 h antes da análise.

Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (Bansal, 1988).



Figura 3.10 – Sortômetro Quantachrome Autosorb1 – Determinação de área superficial específica

3.8.2 - Número de iodo

O número de iodo do carvão foi determinado segundo metodologia Standard ASTM D4607 – *Iodine Number*. Esta metodologia é utilizada para determinar a distribuição de microporos no carvão. O carvão analisado é previamente lavado com solução de ácido clorídrico 5%. Após lavagem, o carvão é adicionado a uma solução de iodeto de potássio/iodo, de concentração conhecida, agitado e a mistura é filtrada. Após

filtração, uma alíquota de 50 mL do filtrado é coletada e é titulada com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,100 N, conforme mostrado na Figura 3.11. Como indicador, adiciona-se gotas de solução de amido ao filtrado. A partir do volume de tiosulfato gasto, determina-se o número de iodo do carvão.

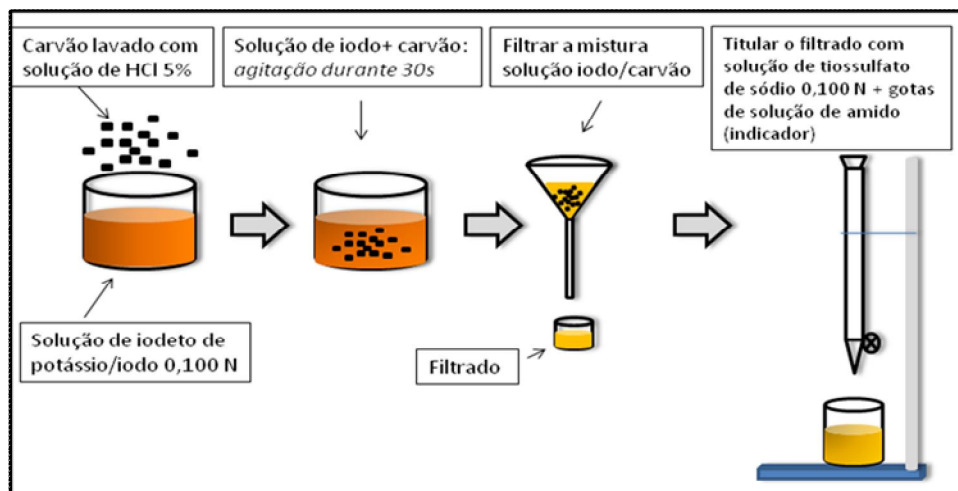


Figura 3.11 – Esquema de análise de número de iodo (ASTM D4607)

3.8.3 - Adsorção de azul de metileno

A adsorção de azul de metileno é utilizada para determinação da distribuição de mesoporos do carvão já que azul de metileno é uma molécula orgânica relativamente grande - possui 16 carbonos e peso molecular de aproximadamente 320 g/mol –A estrutura da molécula está mostrada na Figura 3.12.

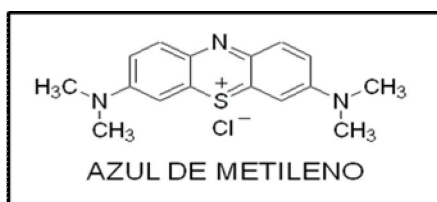


Figura 3.12 - Estrutura química do Azul de Metileno

A determinação da remoção de azul de metileno pelos carvões foi feita de acordo com a concentração remanescente do corante, na solução (Figura 3.13-A), após agitação, durante 24 horas. A concentração final foi determinada pela variação da absorbância medida em espectrofotômetro UV-MINI 1240 Shimadzu, mostrado na Figura 3.13-B.

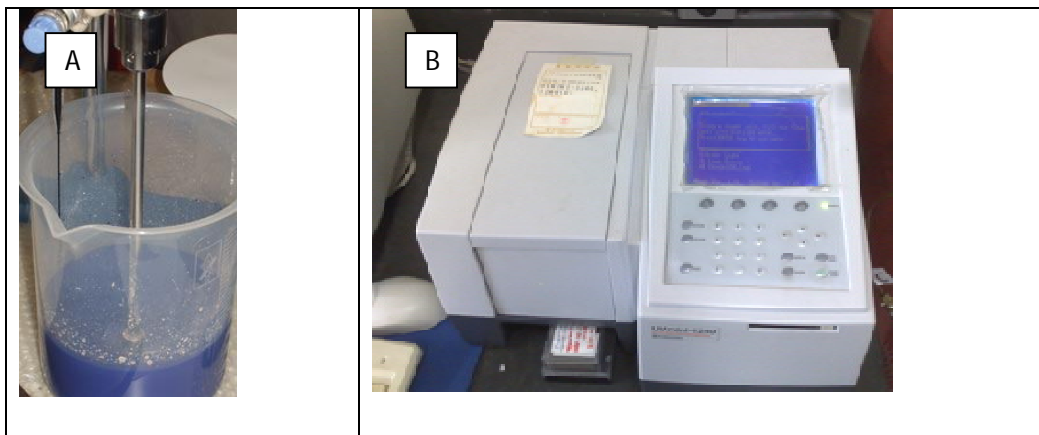


Figura 3.13 – Preparo da solução de Azul de Metileno (A) e Espectrofotômetro UV-mini, Shimadzu (B)

3.8.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

As análises térmicas foram realizadas no equipamento *DTG-60 Shimadzu*, Figura 3.14, situado no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 5 mg, fluxo de ar ou N_2 de 60 mL min^{-1} , razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.14 – Aparelho de análise térmica DTG-60, Shimadzu

3.8.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens tridimensionais da morfologia das amostras de carvão ativado foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) no Departamento de Física da UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras de carvão foram coladas em suporte específico utilizando fita adesiva de cobre. O aparelho utilizado foi um microscópio JEOL-84^a, de 0,3 a 30 kV, com 30 nm de resolução, detector de elétrons secundários e detector de elétrons retrodispersados.

3.8.6 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados em um aparelho *Perkin-Elmer SpectrumGX FT-IR System*, na região de 4000-650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras para cada amostra. Os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando a técnica de pastilhamento com KBr. As pastilhas foram confeccionadas usando uma prensa *Perkin-Elmer* (7 toneladas), diluindo a amostra de interesse em KBr, na proporção de 1:100.

3.8.7 - Titulação potenciométrica

Os experimentos de titulação potenciométrica foram realizados no laboratório de Eletroquímica, coordenando pela Prof. Sandra Carvalho, do Departamento de Química da UFMG, em um titulador automático *Metrhomn 670*, ligado através de uma interface a um microcomputador, utilizando um eletrodo combinado de pH da *Micronal*. Utilizou-se o método de titulação dinâmico, sendo que as injeções de titulante eram realizadas quando o potencial medido variasse numa taxa menor que 5mV/min.

3.8.7.1 – Conceitos Teóricos

A quantificação de grupos ácidos superficiais é de suma importância na caracterização de materiais de carbono, uma vez que afetam diferentes propriedades dos materiais. Na caracterização destes grupos, varias técnicas vem sendo utilizadas: titulações potenciométricas, dessorção com temperatura programada (TPD. Do inglês, *temperature programmed desorption*), XPS (Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X), FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) (Figueiredo *et al.*, 1999).

Devido à heterogeneidade química superficial destes materiais e a baixa concentração dos diferentes grupos funcionais, métodos numéricos tem sido amplamente aplicados nos ajustes dos dados experimentais de titulações, aumentando a sensibilidade da técnica e proporcionando resultados mais confiáveis (Puziy *et al.*, 2002). A titulação potenciométrica é, geralmente, completada por alguma técnica espectrométrica.

As titulações potenciométricas são realizadas, atualmente, por equipamentos automáticos (tituladores potenciométricos), controlados por computador, aumentando a sensibilidade e reprodutibilidade da técnica.

3.8.7.2 – Calibração do eletrodo

Nesse trabalho, considera-se que os grupos funcionais presentes na superfície dos CAs, consistem em uma mistura de ácidos monopróticos fracos, com suas respectivas constante de acidez, K_a .

Através dos parâmetros de calibração do eletrodo os valores de potencial são convertidos em pH. Os dados de pH e do volume de titulante utilizados são então ajustados por um programa de regressão não linear desenvolvido em ambiente MATLAB 6.5, baseado nos trabalhos de Mesquita *et al.* (2006 e 2008). Esse programa utiliza uma equação geral que descreve a titulação de uma mistura de um ácido forte com n ácidos fracos, Equação 3.1:

$$f(V_i, [H^+]_i) = (V_i - V_{HA0})Cb + \left\{ [H^+]_i - \frac{K_w}{[H^+]_i} \right\} (V_o + V_i) - \sum_{j=1}^N (V_{HA_n} - V_{HA_{n-1}}) Cb \frac{K_{HA_n}}{K_{HA_n} + [H^+]_i} \quad (3.1)$$

Nessa equação é necessário fornecer os valores de pH, os volumes de titulantes adicionados, o volume inicial presente na célula de titulação, o valor da constante de auto-ionização da água (K_w) na respectiva força iônica do meio, o número de sítios ácidos e as estimativas iniciais das constantes de ionização desses ácidos (K_{HAN}) e dos volumes de equivalência (V_{HAN})

Na etapa de calibração do eletrodo, com intuito de determinar o valor de K_w , que será empregado no ajuste acima, utilizou-se o método descrito e utilizado por Masini *et al* (1998 e 1999). Nesses trabalhos, a constante K_w é determinada através da titulação de um ácido forte por uma base forte, ambos de concentração conhecida, através de uma expressão que relaciona o potencial medido na célula com a concentração hidrogeniônica do meio, Equação 3.2:

$$E = E^{0'} + 0,05916 \log[H^+] + J_H[H^+] + J_{OH}[OH] \quad (3.2)$$

Nessa equação, E corresponde ao valor do potencial medido na célula, $E^{0'}$ é um termo que inclui o potencial padrão do eletrodo e a atividade do íon H^+ na respectiva força iônica, J_H e J_{OH} estão relacionados, respectivamente, com os potenciais de junção líquida no meio ácido e no meio alcalino.

Em meio ácido podemos determinar, respectivamente, os termos $E^{0'}$ e J_H através dos coeficientes lineares e angulares da reta do gráfico $E - 0,05916 \log[H^+]$ em função de $[H^+]$. De modo análogo, em meio alcalino, determinamos $E^{0''}$ e J_{OH} através do gráfico de $E + 0,05916 \log[OH^-]$ em função de $[OH^-]$. O valor de K_w nas condições experimentais é obtido através da Equação 3.3.

$$K_w = (E^{o''} - E^{o'})/0,05916 \quad (3.3)$$

Os parâmetros $E^{o'}$, J_H e J_{OH} serão utilizados na conversão dos potenciais medidos, durante as titulações das amostras de CA, em pH, para posterior ajuste dos dados experimentais descritos posteriormente nesse trabalho. As titulações de calibrações foram realizadas em todos os dias de análise, sendo uma no início e outra no final de cada seção experimental.

3.8.8 – Espectrometria UV/Vis

A eficiência na decomposição de permanganato de potássio pelos carvões perácidos foi determinada pela absorbância da solução em espectrofotômetro UV/Vis 160 A SHIMADZU, do Laboratório de Tecnologia Ambiental, do Departamento de Química da UFMG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE OSSO BOVINO

Os carvões obtidos a partir de resíduos bovinos utilizaram matéria prima proveniente da empresa Bonechar do Brasil Ltda, e será identificado como BC. Todos estes dados estão sendo divulgados com a devida autorização do Diretor-Executivo da empresa, Sr. Francisco Cangussú Meira.

4.1.1 – Caracterização do carvão ativado BC

Inicialmente foi feita a caracterização do carvão BC fornecido pela empresa em comparação a dois outros carvões comerciais, o Sulfal[®] (Su) e um carvão chinês identificado como XH-28, conforme mostra a Tabela 4.1. Foi analisada a área superficial específica, o número de iodo e remoção de azul de metileno (AM).

Tabela 4.1 – Caracterização do carvão BC e dos carvões comerciais Su e XH-28

| Amostra | Área superficial BET/ m ² .g ⁻¹ | NI/ mg/g | AM/ %remoção |
|--------------|--|----------|-----------------|
| Carvão BC | 119 | 151 | 40% |
| Carvão Su | 780 | 350 | 99% |
| Carvão XH-28 | 864 | 740 | 100% |

A partir da tabela acima se pode perceber que o carvão BC possui relativa baixa área superficial, pequeno percentual de microporos - inferido pelo baixo número de iodo - e baixa remoção de azul de metileno, de onde se pode inferir também baixo percentual mesoporosos. A textura do material *in natura*, osso triturado foi comparada ao material carbonizado, carvão BC, mostrado na Figura 4.1.

Observou-se que o osso triturado tem uma superfície compacta sem qualquer porosidade aparente. Embora, não seja possível observar por MEV, a superfície do osso está recoberta por matéria orgânica (restos de gordura, carne, colágeno entre outros) que

sofrerá pirólise e dará origem a uma fina camada de carvão. Análises por MEV, após pirólise, mostram que a textura do material permanece basicamente a mesma.

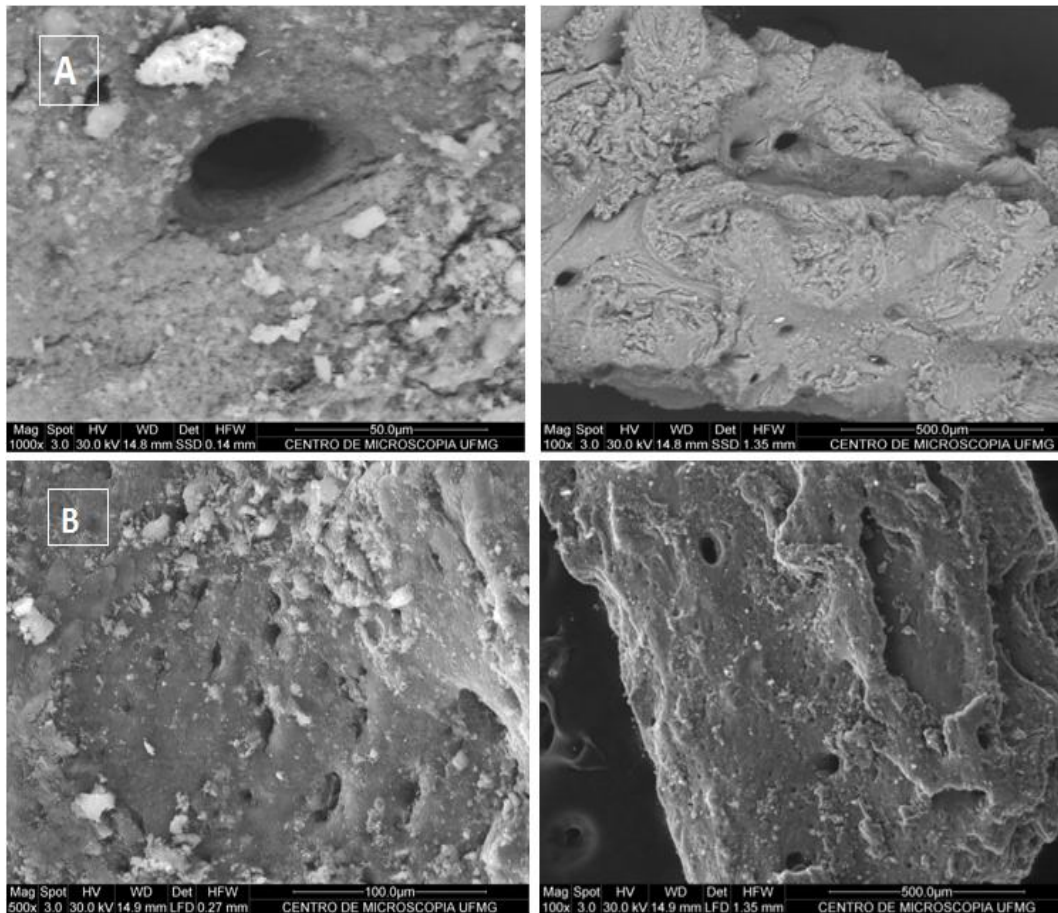


Figura 4.1 – Microscopia eletrônica de varredura do osso *in natura* triturado (A) e do carvão BC (B)

4.1.2 – Análise Termogravimétrica do carvão BC

O osso triturado e o carvão Bonechar foram analisados por termogravimetria para determinação do percentual, em massa, de carbono e de matéria orgânica/volátil presente nas amostras.

A análise TG do osso (em atmosfera de N_2) mostra uma perda de massa até próximo de $400^\circ C$ que se deve à perda de água/umidade, em torno de 5%, presente no material. Em maiores temperaturas, próximo de $600^\circ C$, deve ocorrer a decomposição da

matéria orgânica. Em temperaturas próximas a 600°C observa-se a perda de aproximadamente 40% de peso do osso, Figura 4.2.

Já o TG do carvão obtido em atmosfera de ar (O₂), mostra uma perda de massa de 25% no intervalo de 400 a 600 °C devido à queima de carbono, confirmando um teor de carbono relativamente baixo.

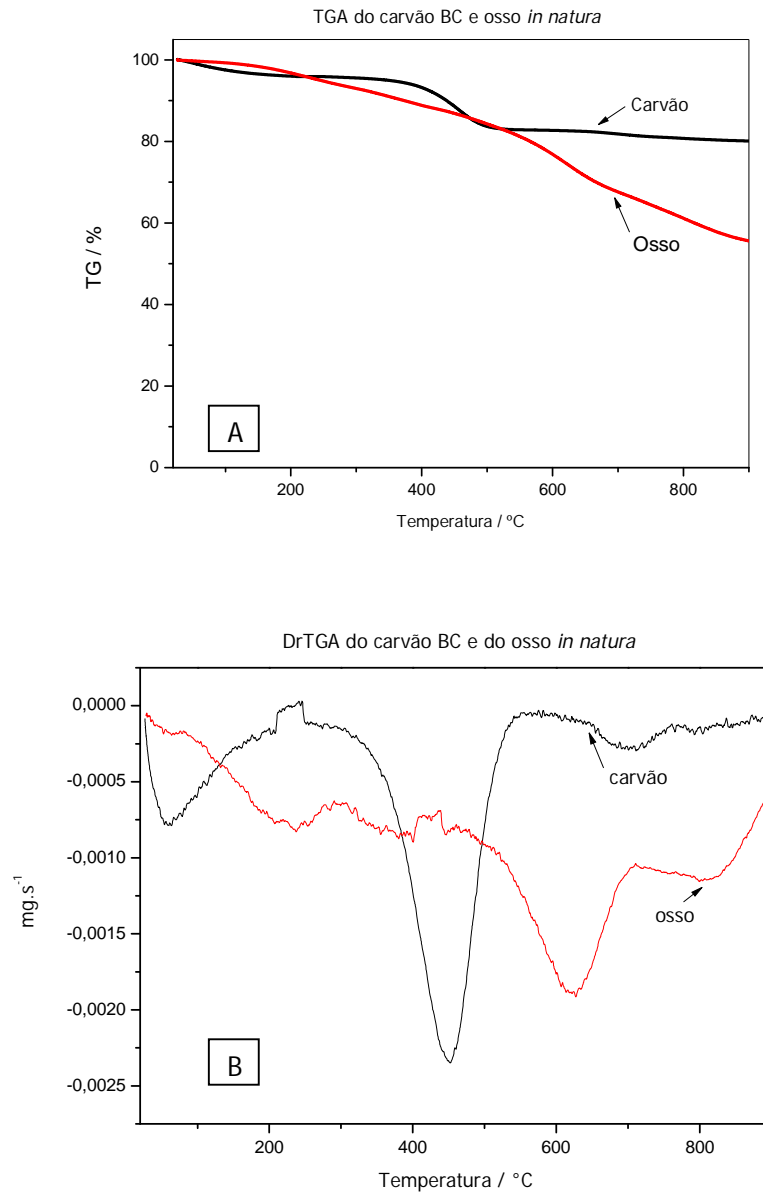


Figura 4.2– Curva TG (A) e DTG (B) da análise termogravimétrica em atmosfera de N₂ do resíduo de osso bovino

Para a confirmação das análises termogravimétricas realizadas, foram feitos testes de perda de massa para o osso e para o carvão pulverizado Bonechar (BC). Foi analisada a perda de massa da matéria-prima, osso triturado e do carvão BC, conforme Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Determinação de cinzas do carvão BC e do osso triturado

| Amostra | Perda de massa / % |
|----------------|---------------------------|
| Carvão BC | 25,3 |
| Osso Triturado | 43,9 |

Para analisar a perda de massa do carvão BC a amostra foi aquecida em ar a 800°C e a massa perdida provavelmente está relacionada com componentes grafíticos que, em presença de O₂, sofrem oxidação e formando compostos voláteis. O osso triturado foi aquecido em atmosfera de nitrogênio a 600°C e a perda de massa detectada provavelmente está relacionada a componentes de carbônicos de baixo peso molecular que se volatilizam em temperaturas mais brandas.

4.1.3 – Efeito da pirólise do resíduo ósseo bovino

Testes preliminares de pirólise/ativação foram realizados em tempos de 60, 90 e 120 minutos a 850°C, levando, apenas, à produção de cinzas (perda acima de 95%), o que mostra que o CO₂ oxidou todo o carbono presente na amostra. Em função destes resultados, reduziu-se o tempo de pirólise e ativação a 30 minutos. Os resultados obtidos em termos de área superficial BET e número de iodo (NI) das amostras ativadas a 30 minutos são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Carvões pirólise/ativação do osso triturado

| Temperatura e tempo de tratamento | Área superficial BET/ m².g⁻¹ | NI mg/g |
|--|---|----------------|
| Carvão BC | 119 | 151 |
| 650 °C/30 min | 134 | 171 |
| 750 °C/30 min | 139 | 218 |
| 850 °C/30 min | 142 | 223 |
| 850 °C/60 min | Formação de cinzas | - |
| 850 °C/90 min | Formação de cinzas | - |
| 850 °C/120 min | Formação de cinzas | - |

A Tabela 4.3 mostra pequena variação na área superficial em função do aumento da temperatura. Tal efeito pode se provocado pelo baixo teor de carbono existente na matéria prima destes carvões, os ossos bovinos.

O osso bovino tem composição muito semelhante ao osso humano. Em termos de matéria orgânica existe uma quantidade grande de proteína (ca. 27%; ver Tabela 4.4). Tirando esta matéria orgânica e umidade, sobra um teor de cinzas de aproximadamente 65%. Dessa cinza os maiores componentes são cálcio e fósforo, mostrado na Tabela 4.5

Tabela 4.4 – Resultados da composição orgânica das amostras

| Elementos | Ossos liofilizados | |
|------------------|---------------------------|---------------|
| | Bovino | Humano |
| Proteína Bruta | 27,20 | 27,53 |
| Extrato Etéreo | 0,14 | 0,06 |
| pH | 7,41 | 7,58 |

Tabela 4.5 – Resultados da composição mineral

| Elementos (%) | Osso liofilizado | |
|-------------------------------------|------------------|--------|
| | Bovino | Humano |
| Nitrogênio | 4,30 | 4,30 |
| Fósforo total | 11,90 | 11,90 |
| P ₂ O ₅ total | 27,20 | 27,10 |
| Cálcio total | 23,70 | 24,06 |
| Ca/P | 1,99 | 2,06 |
| Sódio total | 0,46 | 0,57 |
| Cinzas | 64,30 | 64,80 |
| Cloretos | 1,30 | 1,30 |

Ossos de uma maneira geral são formados por hidroxiapatita, carbonatos e baixos teores de material orgânico. (Park e Lake, 2007). Portanto, os carvões ativados a partir de resíduos ósseos bovinos possuem, conseqüentemente, baixa área superficial específica, Figura 4.3.

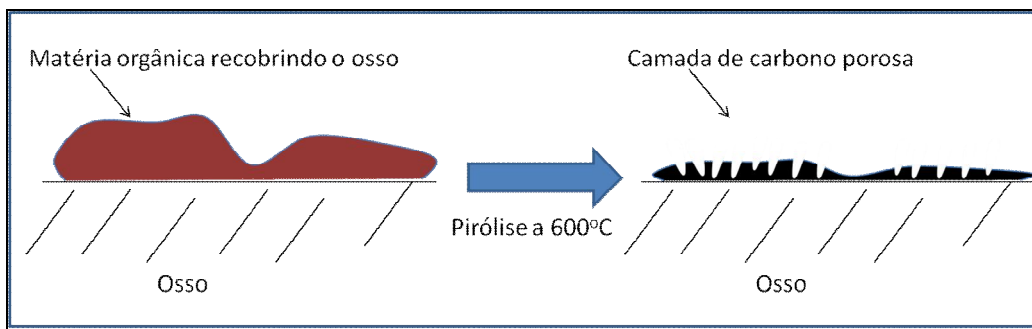


Figura 4.3 – Esquema de conversão da estrutura óssea sendo convertida em carvão

Como conclusão, há pouca massa carbonácea, e não há muita estrutura para ser desenvolvida através da ativação. Dentro deste contexto, a estratégia utilizada para aumentar a área superficial de carbono foi a deposição de carbono extra no carvão BC, além da otimização dos parâmetros de ativação.

4.2. AUMENTO DO TEOR DE CARBONO NAS AMOSTRAS DE CARVÃO DE OSSO

As novas amostras de carvão produzidas com adição de uma nova fonte de carbono, sacarose, etanol e piche, foram caracterizadas quanto à área superficial BET, ao número de iodo e à adsorção de azul de metileno (AM), conforme mostra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Carvões ativados impregnados com novas fontes de carbono

| Amostras | Área superficial BET/ m ² .g ⁻¹ | NI/ mg/g | AM - remoção/ % |
|--------------------|---|----------|-----------------|
| Carvão BC | 119 | 151 | 40 |
| Carvão sacarose 3% | 122 | 261 | 62 |
| Carvão sacarose 6% | 129 | 266 | 74 |
| Carvão etanol | 876 | 294 | 93 |
| Carvão piche | 250 | 214 | 76 |

A partir dos resultados obtidos nas caracterizações dos novos carvões observou-se que o uso de etanol mostrou-se como excelente fonte de carbono elevando a área superficial específica do carvão BC para 876 m².g⁻¹ e um aumento de 22% no número de iodo. O uso de piche de alcatrão também se mostrou uma alternativa como fonte de carbono pelo fato de aumentar em mais de 100% a área superficial do carvão BC e pelo fato de ser um resíduo de indústrias siderúrgicas (Dutra *et al.*, 2008).

Uma análise geral de todos os dados obtidos nesta parte do trabalho pode ser feita a partir do gráfico da Figura 4.4 que mostra os valores obtidos de área superficial BET e número de iodo (NI) para os carvões ativados a partir de resíduos ósseos bovinos.

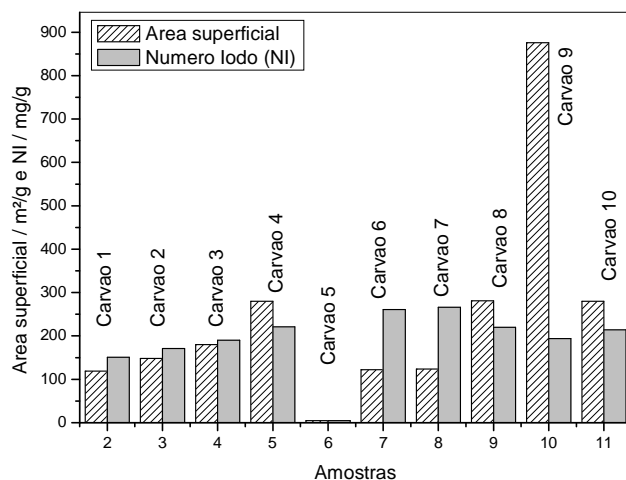


Figura 4.4 - Áreas superficiais e NI para os carvões obtidos neste trabalho

- Carvão 1** – Carvão pulverizado Bonechar “BC”
- Carvão 2** – osso triturado pirolisado – 650°C/30 min
- Carvão 3** – osso triturado pirolisado – 750°C/30 min
- Carvão 4** – osso triturado pirolisado – 850°C/30 min
- Carvão 5** – osso triturado pirolisado – 850°C/60, 90, 120 min – cinzas
- Carvão 6** – Resíduo de peneiramento – 850°C/30 min
- Carvão 7** – osso triturado pirolisado/ativado – 3% açúcar- 850°C/30 min
- Carvão 8** – osso triturado pirolisado/ativado – 6% açúcar – 850°C/30 min
- Carvão 9** – osso triturado pirolisado/ativado – vapor etanol – 850°C/30 min
- Carvão 10** – osso triturado pirolisado/ativado – piche – 850°C/30 min

A partir da figura acima e das legendas, mostrando as condições em que os carvões foram preparados, observa-se facilmente que o aumento de temperatura juntamente com a adição de uma nova fonte de carbono constitui uma possível saída para a produção de um carvão de osso com maior qualidade.

A Figura 4.5 mostra a relação das áreas BET com os NI obtidos para os carvões modificados a partir do carvão BC. Era esperada uma relação direta linear entre a área BET e o NI. Esta relação se observa coerente para a maioria dos carbonos. No entanto, dois carvões parecem sair desta relação: o carvão chinês XH-28 e o carvão obtido com adição de etanol. Ambos mostram alta área específica BET, mas mostra NI relativamente baixo para o carvão produzido com adição de etanol e NI alto para o carvão XH-28. O que parece estar acontecendo é que o carvão XH-28 é extremamente

fino e este tipo de material tende a dar NI mais elevados. Por outro lado, o carvão BC modificado com etanol está em forma de pellets e isto pode interferir no acesso do iodo aos microporos do carvão.

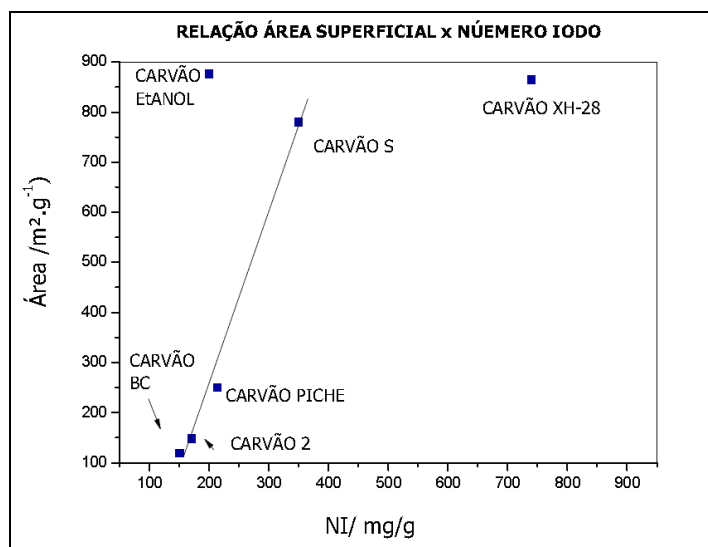


Figura 4.5 – Relação do número de iodo com a área superficial

Mediante os resultados das combinações de fontes de adição de carbono ao resíduo ósseo bovino, observa-se a grande possibilidade de produção de um carvão ativado de baixo custo e com boas características superficiais.

4.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA DOS CARVÕES DE MORINGA

4.3.1 – Determinação dos parâmetros de ativação

Os parâmetros de ativação para os carvões produzidos a partir de casca de semente de *Moringa oleifera*, previamente triturada em moinho de argolas e padronizada quanto ao seu tamanho de partículas, foram definidos tendo como base a análise termogravimétrica da casca da semente, mostrada na Figura 4.6.

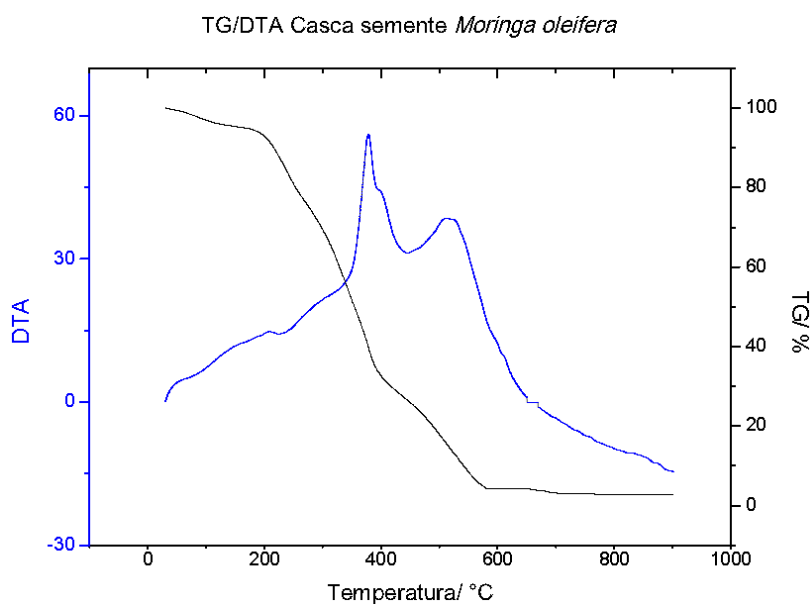


Figura 4.6 – Análise termogravimétrica da casca da semente de *Moringa oleifera*

A análise termogravimétrica da casca de semente de *Moringa* mostra que há uma perda de 10% de massa em temperaturas próximas de 100°C. A maior perda de massa acontece de 300 - 600°C o que representa a perda de compostos ligninocelulósicos e a formação da estrutura porosa primária do carvão.

Segundo Cortez *et al.* (2008), até 180°C ocorre a perda de umidade do material e a perda de moléculas de água formadas pela interligação de hidroxilas presentes na estrutura química da celulose. Entre 180 e 290°C ocorre a degradação da hemicelulose e a degradação parcial da celulose e lignina, formando como produtos CO, CO₂, ácido acético e um composto intermediário, o levoglucosan. Entre 370 e 450°C ocorre a máxima taxa de degradação da celulose, onde ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos dando origem a uma grande quantidade de voláteis (CO₂, H₂, CH₄, alcatrões pesados) e a estrutura porosa primária, macroporos e pequena quantidade de mesoporos, responsável por 50% do carbono fixo do material.

Desta forma definiram-se as melhores temperaturas de pirólise/ativação para os carvões, na tentativa de se produzir um material com boa área superficial e distribuição de micro e mesoporos com um melhor poder adsortivo. Neste trabalho priorizou-se a produção de carvões ativados fisicamente por CO₂ pelo seu maior rendimento e melhores resultados. Neste caso, Pollard *et al.* (1995) mostra que temperaturas entre 850

e 950°C com tempos de ativação variando e 30 a 60 minutos são ideais para a produção de carvões a partir de casca de sementes de moringa.

Para a combinação de parâmetros de produção dos carvões ativados, utilizou-se um planejamento fatorial para os experimentos (Bruns *et al.*, 2007). Antes disso, foram realizados experimentos iniciais de triagem com o interesse em se determinar as variáveis experimentais e as interações entre variáveis que tem influência significativa sobre a resposta de interesse (Lundstedt *et al.*, 1998), no caso específico deste trabalho, a área superficial específica. Depois destes experimentos iniciais, definiram-se como parâmetros importantes na produção de carvão ativado a temperatura, o tempo de ativação e o fluxo de fluido ativante.

4.3.2 – Combinação de variáveis 2^k : planejamento fatorial para a produção dos carvões

Em um planejamento fatorial foram investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta escolhida. A combinação de k fatores foi analisada em dois níveis, um superior (+1) e outro inferior (-1), onde o planejamento fatorial consiste de 2^k experimentos. Em caso de fatores quantitativos (*i.e.* concentração, volume, fluxo,...) normalmente identifica-se o maior dos valores com o sinal +1 e o menor deles, com -1. Em caso de fatores qualitativos (*i.e.* presença ou ausência de um catalisador, agitação,...) fica a critério de experimentador definir qual será o critério. (Teófilo e Ferreira, 2006).

Neste trabalho, como já mencionado anteriormente, foram escolhidas 3 variáveis, a temperatura, o tempo de ativação e o fluxo de fluido ativante. Os valores escolhidos para cada parâmetro estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Determinação dos níveis dos parâmetros de ativação para produção dos carvões

| PARÂMETROS | NÍVEIS | |
|-----------------|--------|-----|
| | + | - |
| Temperatura(°C) | 950 | 850 |
| Tempo(min) | 60 | 30 |
| Fluxo(mL/s) | 2 | 1 |

A partir da definição dos parâmetros de ativação construiu-se uma tabela com as possíveis combinações entre os limites destes parâmetros formando uma matriz de coeficientes de contraste. Portanto, o planejamento fatorial será do tipo 2^3 o que resulta em um total de 8 experimentos, mostrados na Tabela 4.8. A fim de evitar o inconveniente da repetição de experimentos foi acrescentado um experimento com valores de parâmetros intermediários, o experimento 9. Este experimento é feito em triplicata e em ordem aleatória assim como os outros ensaios para se evitar algum erro experimental.

Tabela 4.8 – Matriz de combinações entre os parâmetros de ativação com CO₂

| Nº do ensaio | Níveis do planejamento* | | | Valores experimentais | | |
|--------------|-------------------------|----|----|-----------------------|----|-----|
| | T | t | F | T | t | F |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 850 | 30 | 1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 950 | 30 | 1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 850 | 60 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 950 | 60 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 850 | 30 | 2 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 950 | 30 | 2 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 850 | 60 | 2 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 950 | 60 | 2 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 900 | 45 | 1,5 |

*onde T = temperatura do experimento (°C)

$t = \text{tempo de ativação (minutos)}$
 $F = \text{fluxo de fluido ativante (mL/s)}$

4.3.3 – Caracterização dos carvões ativados de casca de moringa

Os carvões ativados produzidos com casca da semente de *Moringa oleifera* foram caracterizados quanto ao número de iodo, quanto à área superficial BET, conforme mostra a Tabela 4.9. O teste de adsorção em solução de iodo nos permite qualificar o carvão quanto a microporosidade (ASTM Standard – D4607, 2006). Os dados de adsorção podem ser representados por isotermas sendo as mais importantes as de Langmuir, de Freundlinch, Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin. As duas primeiras equações aplicáveis tanto para quimiossorção quanto para fisiossorção. As duas últimas aplicadas restritamente para interações físicas. Destas, a BET é a mais utilizada e nos mostra, a partir de adsorção de nitrogênio, a distribuição porosa do carvão ativado (Bansal *et al.*, 2005).

Tabela 4.9 – Área superficial e número de iodo dos carvões ativados de moringa

| N° Ensaio | Condições | NI (mg.g ⁻¹) | Área |
|-----------|-------------------|--------------------------|---|
| | | | Superficial BET (m ² .g ⁻¹) |
| 1 | 850/30' - 1mL/s | 209.0 | 296.0 |
| 2 | 950/30' - 1mL/s | 321.7 | 380.9 |
| 3 | 850/60' - 1mL/s | 270.0 | 380.5 |
| 4 | 950/60' - 1mL/s | 359.4 | 509.0 |
| 5 | 850/30' - 2mL/s | 162.5 | 174.9 |
| 6 | 950/30' - 2mL/s | 307.8 | 436.2 |
| 7 | 850/60' - 2mL/s | 360.1 | 479.3 |
| 8 | 950/60' - 2mL/s | 413.5 | 524.0 |
| 9.1 | 900/45' - 1.5mL/s | 312.0 | 200.0 |
| 9.2 | 900/45' - 1.5mL/s | 305.0 | 283.0 |
| 9.3 | 900/45' - 1.5mL/s | 389.0 | 270.0 |

A partir dos resultados da Tabela 4.9, percebe-se que em temperaturas de 850°C o tempo ideal de ativação é 60 minutos e o aumento do fluxo gera crescimento considerável de superfície específica – de 380.5 para 479.3 m².g⁻¹. Em temperatura de 950°C o tempo ideal é também de 60 minutos e o aumento do fluxo de CO₂ gera leve aumento na área superficial. A maior presença de fluido ativante no reator de preparo dos carvões intensifica o processo de oxidação dos constituintes orgânicos da moringa, o que forma uma estrutura porosa com maior presença de microporos (Bansal *et al.*, 1988). Isto pode ser visto pelo aumento do número de iodo (NI) juntamente com o aumento da área específica.

Os carvões com melhores resultados em área superficial específica e adsorção de iodo relativamente alta (carvões 4 e 8) foram caracterizados quanto à textura, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados estão mostrados na Figura 4.7.

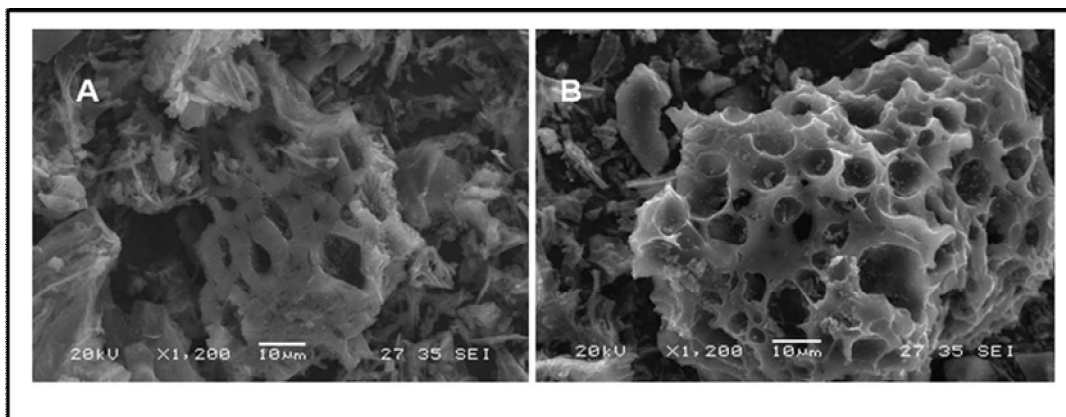


Figura 4.7 – Microscopia eletrônica de varredura dos carvões ativados produzidos a partir da casca de semente de moringa – carvão 4 (A) e carvão 8 (B)

4.4. FUNCIONALIZAÇÃO DO CARVÃO DE MORINGA

Nesta parte do trabalho serão mostradas as caracterizações dos carvões ácidos tratados com HNO₃ e perácidos, tratados com H₂O₂ a partir do melhor carvão ativado produzido a partir da casca de semente de *Moringa oleifera*. Foi utilizado como matéria-prima o carvão 8, mostrado na Tabela 4.9 que aqui será chamado de S. Os carvões

tratados com ácido nítrico a partir daqui receberão a identificação Sa e os carvões tratados com peróxido de hidrogênio receberão a identificação Sp. Os carvões, inicialmente, foram oxidados com ácido nítrico sob refluxo em tempos de 1, 3 e 6 horas formando as amostras Sa-1, Sa-3 e Sa-6. Posteriormente, estas amostras foram lavadas com peróxido de hidrogênio (50%) os carvões Sp-1, Sp-3e Sp-6.

4.4.1 – Carvões tratados com HNO₃

Carvões ativados naturalmente apresentam grupos oxigenados em sua superfície, resultantes do processo de ativação com vapor de H₂O ou CO₂ (Costa, 2007). Entretanto, a quantidade desses grupos oxigenados, normalmente, é baixa. Uma maneira de aumentar o número de grupos oxigenados na superfície de um CA é a utilização de agentes oxidantes como H₂O₂, KMnO₄ e HNO₃ (Rios *et al.*, 2003). Durante o processo oxidativo diferentes grupos podem ser formados na superfície, Figura 4.8.

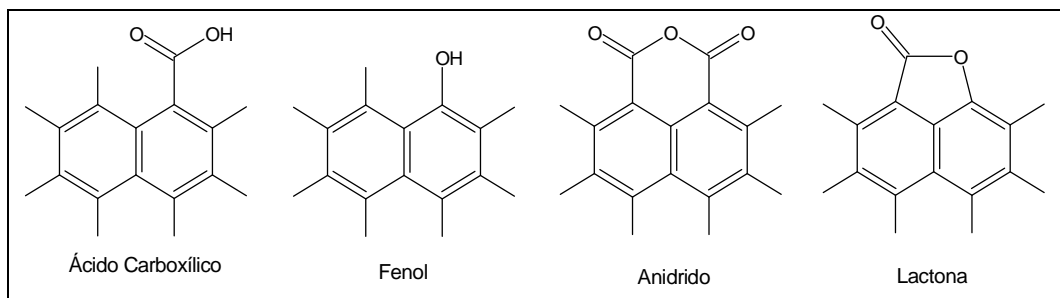


Figura 4.8 – grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado quimicamente

Depois de lavados em ácido nítrico concentrado sob refluxo, os carvões Sa foram analisados por termogravimetria e os grupos químicos presentes determinados por titulação potenciométrica e confirmados por espectroscopia na região do infravermelho.

Na análise termogravimétrica foi observada perda de massa em todas as amostras em temperaturas próximas de 120°C, o que corresponde a perda de água adsorvida nos carvões. No carvão S não ocorre perdas significativas entre 200-500°C, mas aparece uma perda relevante acima de 600°C, provavelmente relacionada à perda de grupos fenóis e cetonas (Cortez *et al.*, 2008).

No caso dos carvões Sa, todos apresentaram perda significativa em temperaturas entre 200-500°C (Figura 4.9), dando destaque ao carvão Sa-6. Esta perda acontece provavelmente pela perda relacionadas à decomposição de grupos superficiais do tipo –COOH, formando CO₂ e -NO₂ formando NO₂ que foram formados pela reação do carvão com HNO₃ (Nasser e El-Hendawy, 2005).

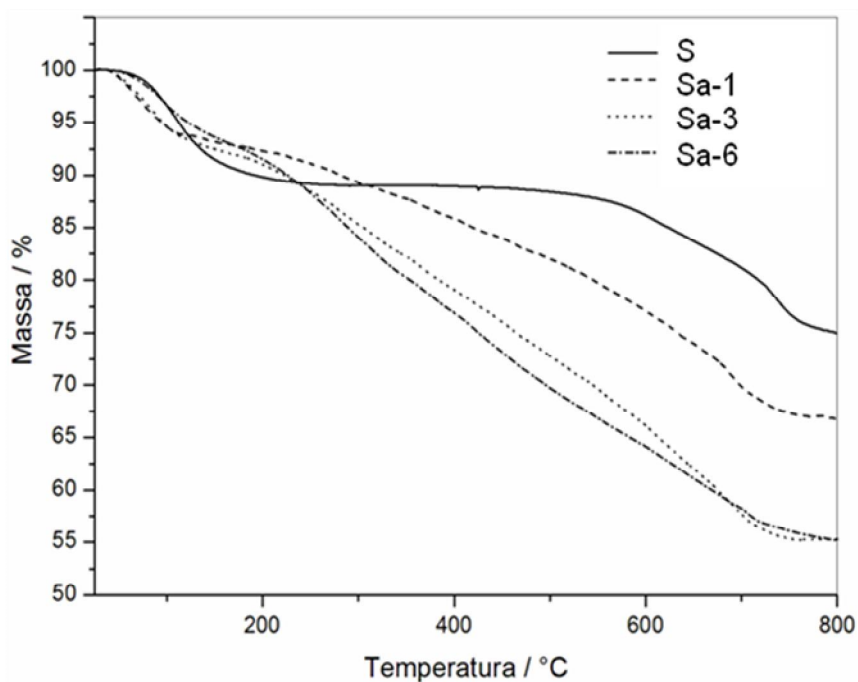


Figura 4.9 – Análise termogravimétrica dos carvões Sa em comparação ao carvão S

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) consiste em técnica analítica utilizada para determinação de grupos de superfície em sólidos. Nem sempre é uma técnica conclusiva, principalmente em carvões ativados. A presença de estruturas eletrônicas de grafeno faz com que os materiais carbonosos apresentem uma absorção muito intensa, nas regiões correspondentes ao visível e ao infravermelho. Essa absorção intensa, aliada a sobreposição de bandas, pode dificultar a identificação de bandas referentes a grupos funcionais característicos dessas regiões do espectro. Nos carvões ativados os principais grupos funcionais são oxigenados. A Tabela 4.10 mostra a região de absorção de diferentes grupos oxigenados presentes na superfície de um carvão (Figueiredo *et al.*, 1999) e a Figura 4.10, os espectros na região do Infravermelho,

analisados por técnica de pastilhamento em KBr, dos carvões Sa. O espectro IV mostra o aumento da presença de grupos oxigenados, principalmente grupos carbonila, alcoóis e hidroxilados, intensificados de maneira proporcional com o aumento do tempo de contato com o agente oxidante (HNO₃), comprovado pelo aumento da intensidade de picos no carvão Sa-6.

Tabela 4.10 - Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em materiais carbonosos

| Grupo funcional | Região de absorção (cm ⁻¹) | | |
|-------------------------------------|--|-----------|-----------|
| | 1000-1500 | 1500-2050 | 2050-3700 |
| C-O-C (estiramento) | 1000-1300 | - | - |
| Álcoois | 1049-1276 | - | - |
| Fenóis: | | | |
| C-OH (estiramento) | 1000-1220 | - | - |
| O-H | 1160-1200 | - | 2500-3620 |
| Carbonatos, carbonatos carboxílicos | 1100-1500 | 1590-1600 | - |
| C=C aromático (estiramento) | - | 1585-1600 | - |
| Quinonas | | 1550-1680 | - |
| Ácidos carboxílicos | 1120-1200 | 1665-1760 | - |
| Lactonas | 1160-1370 | 1675-1790 | - |
| Anidridos carboxílicos | 980-1300 | 1740-1880 | - |
| C-H (estiramento) | - | - | 2600-3000 |

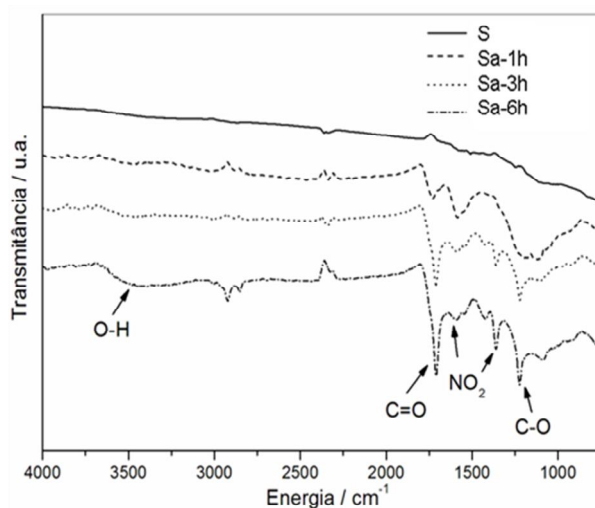


Figura 4.10 – Espectros de absorção dos carvões Sa na região do infravermelho em comprimento de onda de 4000 a 700 cm⁻¹

A titulação potenciométrica foi usada para se obter informações sobre os grupos superficiais produzidos nos carvões Sa. A Figura 4.11 mostra o perfil da curva de titulação obtida para o HCl.

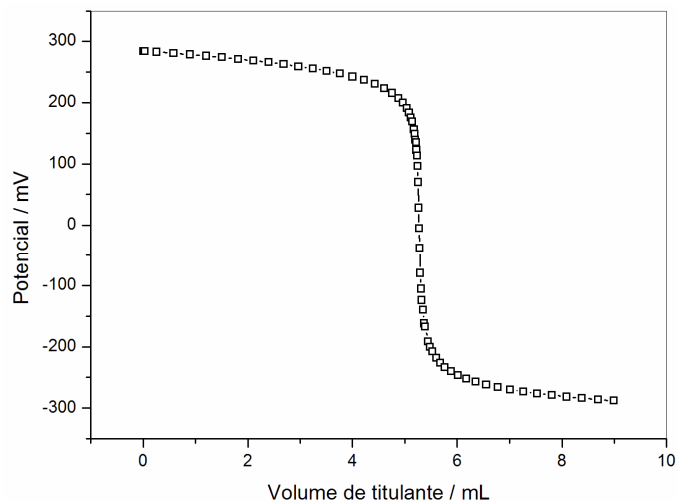


Figura 4.11 - Titulação da solução de HCl para calibração e determinação da constante de auto-ionização da água (K_w)

A Figura 4.12 mostra as curvas de titulação experimentais e as curvas teóricas para as amostras de carvões S e Sa, em diferentes tempos de refluxo.

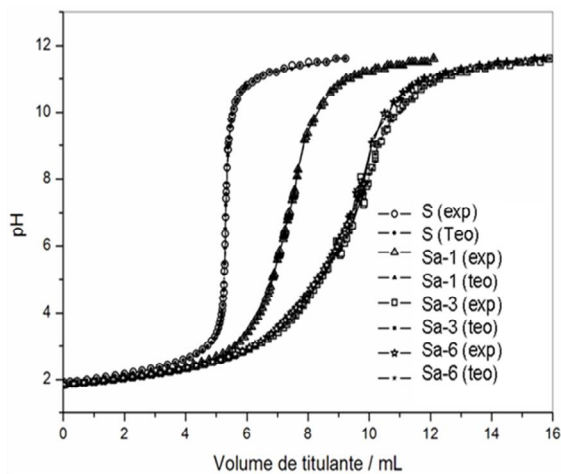


Figura 4.12 - Curva de titulação potenciométrica experimental e teórica de 50,00 mg de amostra de carvões S e Sa

Os resultados de análise térmica (Figura 4.9) e os espectros de infravermelho (Figura 4.10) dos CA resultantes da reação com HNO₃ sugerem que ocorre uma maior funcionalização da superfície dos carvões à medida que o tempo de refluxo aumenta. Essa maior funcionalização da superfície está de acordo com os resultados obtidos na titulação potenciométrica. A análise das curvas mostra que à medida que o tempo de refluxo com HNO₃ aumenta (Sa-1 para Sa-6), maior é o alargamento da região tamponante. Dessa forma podemos inferir que o aumento do tempo de refluxo torna a superfície desses carvões mais heterogênea pelo aumento da quantidade de grupos funcionais ácidos.

A Tabela 4.11 confirma o aumento da presença de grupos perácidos. Observou-se a presença de grupos com pK_a inferior a 4, pK_a entre 4 e 6, pK_a entre 7 e 9 e pK_a maior que 9. Percebe-se um aumento muito intenso no número de sítios de pK_a entre 4 e 9, de 0,063 no carvão S para 0,46 mmol.g⁻¹ no carvão Sa-1, para 1,28 mmol.g⁻¹ no carvão Sa-3 e para 1,20 mmol.g⁻¹ no carvão Sa-6.

Segundo Solomons (2001), os grupos orgânicos apresentam diferentes pK_a de acordo com a função orgânica:

- sítios com pK_a inferior a 6: que podem ser atribuídos a grupos carboxílicos;
- sítios com pK_a entre 7 e 9: que podem ser de natureza fenólica;
- sítios com pK_a superiores a 9: que podem estar relacionados a grupos quinona.

Vale lembrar que a presença de um ou mais substituintes ligados na estrutura aromática dos carvões ativados contribui para alterar a força ácida dos grupos funcionais presentes na superfície dos CA (Solomons, 2001).

Tabela 4.11 - Número de sítios ácidos na superfície dos CAs, tratados com HNO₃, e os seus correspondentes valores de pK_a

| Valores de pK _a | Carvão S | | Carvões tratados com HNO ₃ | | | | | |
|----------------------------|----------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|
| | | | Sa-1 | | Sa-3 | | Sa-6 | |
| | pKa's | Nº Sítios / mmol.g ⁻¹ | pKa's | Nº Sítios / mmol.g ⁻¹ | pKa's | Nº Sítios / mmol.g ⁻¹ | pKa's | Nº Sítios / mmol.g ⁻¹ |
| pK _a ≤ 4 | *** | *** | 3,91 | 0,48 | 3,55 | 1,09 | 3,71 | 1,06 |
| 4 < pK _a < 6 | 4,67 | 0,036 | 5,77 | 0,16 | 5,51 | 0,77 | 5,54 | 0,74 |
| 7 < pK _a ≤ 9 | 7,02 | 0,027 | 7,33 | 0,30 | 7,41 | 0,51 | 7,46 | 0,46 |
| pK _a > 9 | 9,21 | 0,076 | 9,70 | 0,48 | 9,82 | 0,69 | 9,77 | 0,58 |
| Total | | 0,140 | Total | 1,41 | Total | 3,06 | Total | 2,84 |

4.4.2 – Carvões tratados com H₂O₂

Posteriormente, os carvões ácidos Sa, produzidos a partir do carvão 8 de moringa, foram tratados com peróxido de hidrogênio formando os carvões perácidos Sp. A idealização de produção destes carvões surgiu na tentativa de se produzir um material que tivesse alto poder adsorptivo associado a um poder oxidante. A lavagem com ácido nítrico insere na superfície do carvão grupos carboxílicos (Rios *et al.*, 2003). A agitação com peróxido de hidrogênio pode causar inserção de átomos de oxigênio nos grupamentos carboxílicos produzindo um grupo perácido, -COOOH.

As isotermas de adsorção e a distribuição de poros dos carvões Sp (Figura 4.13) mostra a característica porosa dos carvões.

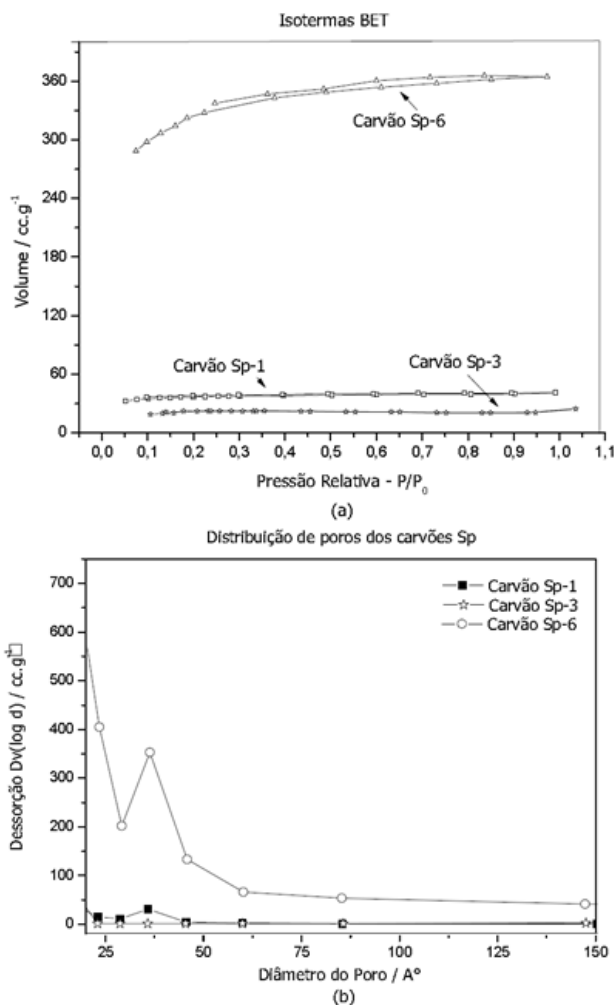


Figura 4.13 – Isotermas de adsorção (a) e distribuição de poros – BJH (b) dos carvões Sp

A partir da análise das curvas de adsorção e da distribuição de poros dos carvões, observa-se que os carvões Sp-3 e Sp-6 apresentam caráter microporoso mais acentuado. O carvão Sp-1 apresenta um percentual elevado de poros entre 30 e 70Å enquanto que o carvão Sp-3 apresenta, exclusivamente, poros menores que 20Å e o carvão Sp-6, poros por volta de 35Å e a maior parte deles menores que 20Å, comprovando o caráter microporoso com o aumento do tempo de lavagem ácida dos carvões. É importante destacar neste momento que a intenção de tratar os carvões Sa com peróxido de hidrogênio não é aumentar a área superficial dos carvões e sim adicionar grupamentos perácidos para criar um poder oxidante nos carvões.

Segundo Bansal *et al.* (1988), a micro e mesoporosidade do carvão ativado proporciona diferentes curvas de adsorção na análise BET. O aumento da microporosidade faz com a adsorção de N₂ aconteça de maneira mais intensa logo no início do processo adsorptivo e isto causa uma inclinação maior na parte inicial da curva. O autor ainda mostra que a curva que caracteriza carvão microporoso possui uma inclinação intensa no início e se torna mais plana no final, tal como a curva I na Figura 2.6, que mais se assemelha ao carvão Sp-6 (área superficial 1295 m².g⁻¹) é característica de carvões microporosos e apresentam grande área superficial.

A Tabela 4.12 mostra as áreas superficiais específicas dos carvões Sp produzidos a partir do carvão de moringa “S” lavado com ácido e posteriormente lavado com peróxido de hidrogênio. A partir dos resultados percebe-se que há um aumento da área superficial à medida que se aumenta o tempo de contato do carvão S com ácido e peróxido. Este resultado é esperado, pois a adição de um agente oxidante aumenta a estrutura porosa do carvão ativado, intensificando o número de poros e elevando a área superficial. (Rios *et al.*, 2003).

Tabela 4.12 – Área superficial BET dos carvões Sp

| Amostra de carvão | Área superficial / m².g⁻¹ |
|--------------------------|--|
| Sp-1 | 614,0 |
| Sp-3 | 855,0 |
| Sp-6 | 1295,0 |

Imagens em MEV foram coletadas para mostrar a textura dos carvões Sp (Figura 4.14). Na microscopia foi detectado, além da elevada microporosidade dos carvões, átomos de silício, provavelmente na forma de SiO_2 , confirmados por EDS (Figura 4.15). Normalmente este composto é encontrado em carvões de origem vegetal.

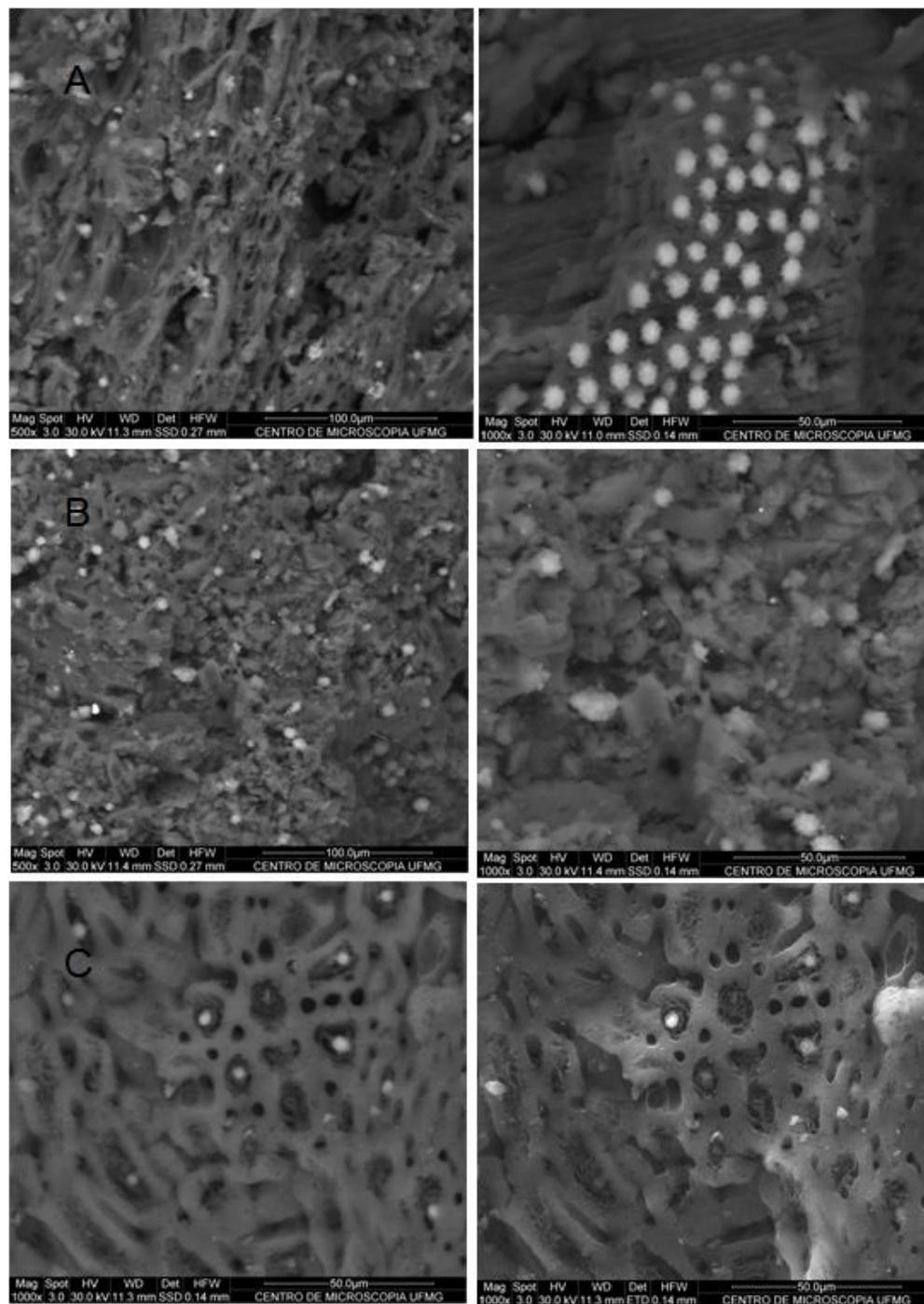


Figura 4.14 – Microscopia eletrônica de varredura dos carvões Sp-1(A), Sp-2 (B) e Sp-3 (C)

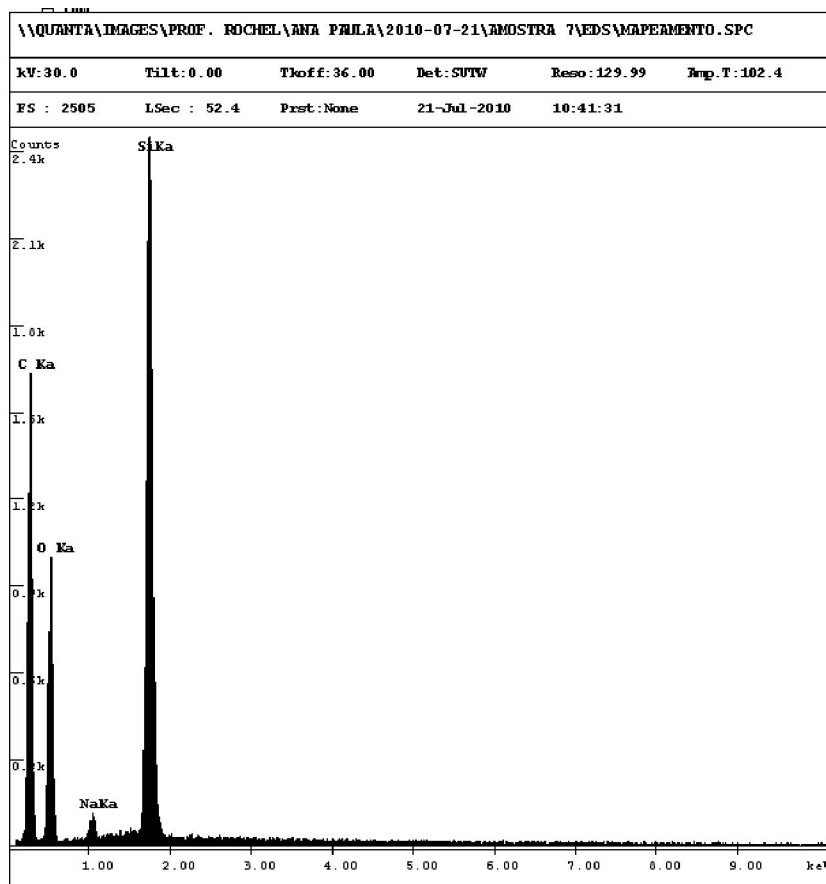


Figura 4.15 – Mapeamento por EDS para confirmação da presença de silício nos carvões Sp

Como o objetivo da lavagem perácida dos carvões Sa era apenas a criação de grupamentos perácidos na superfície do carvão ativo, a titulação potenciométrica se torna a análise de maior importância nesta parte do trabalho. A análise da curva de titulação potenciométrica dos carvões Sp (Figura 4.16), inicialmente mostra que quase não houve mudança comparados aos carvões Sa (Figura 4.12), mas se observamos pontualmente a curva mostrada para o carvão Sp-6, há um aumento da região tamponante (parte da curva entre pH 5 e 9) o que provavelmente está relacionado ao surgimento de grupamentos perácidos na superfície do carvão.

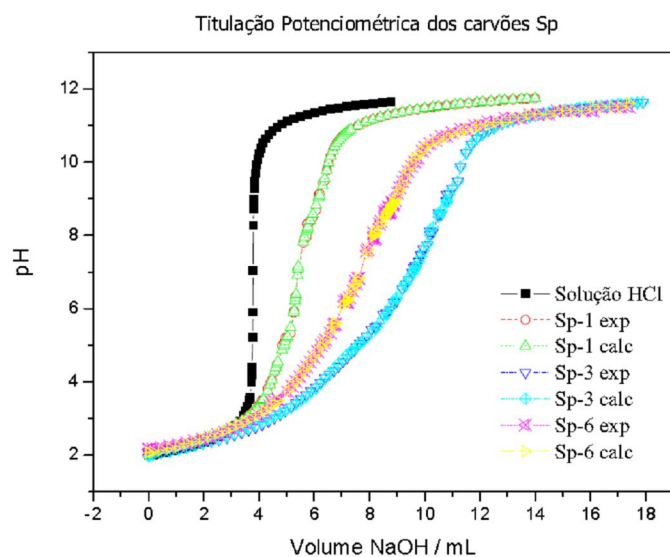


Figura 4.16 – Titulação potenciométrica experimental e teórica para amostras de 50,00 mg dos carvões Sp

Tabela 4.13 - Número de sítios ácidos e perácidos na superfície do CA, tratados com HNO_3 e H_2O_2 e os seus correspondentes valores de pK_a

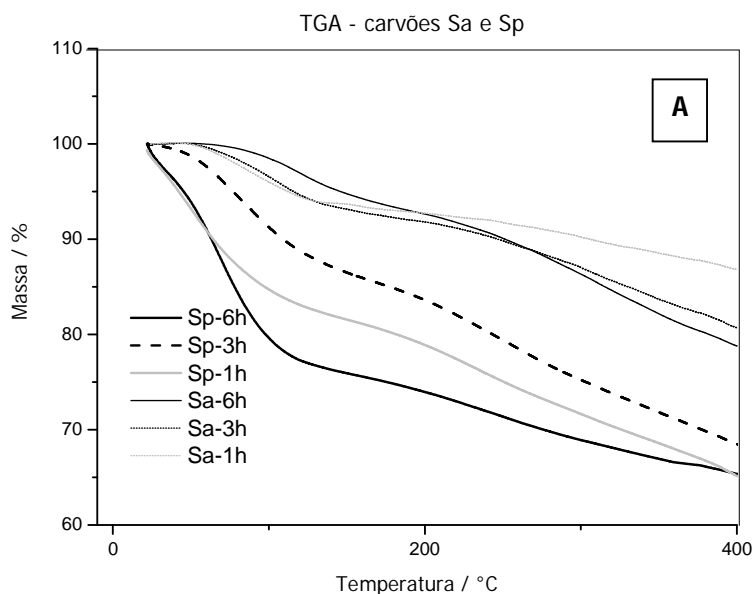
| Valores de pK_a | Carvões tratados com H_2O_2 | | | | | |
|--------------------------|---|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| | Sp-1 | | Sp-3 | | Sp-6 | |
| | pK_a | Nº de sítios / mmol.g^{-1} | pK_a | Nº de sítios / mmol.g^{-1} | pK_a | Nº de sítios / mmol.g^{-1} |
| $\text{pK}_a \leq 4$ | 2,82 | 0,77 | 3,04 | 1,67 | 2,94 | 1,42 |
| $4 < \text{pK}_a < 6$ | 4,99 | 0,45 | 4,97 | 1,29 | 4,72-6,33 | 1,32 |
| $7 < \text{pK}_a \leq 9$ | 7,91-8,96 | 0,59 | 8,82 | 1,45 | 8,51 | 0,75 |
| $\text{pK}_a > 9$ | *** | *** | *** | *** | *** | *** |
| | Total | 1,81 | Total | 4,41 | Total | 3,49 |

A partir dos dados mostrados na Tabela 4.13, observa-se um aumento geral no número de sítios ácidos, mas principalmente no número de sítios de pK_a entre 7 e 9, provavelmente relacionado com o surgimento de grupamentos perácidos na superfície do carvão, ácido peracético. No carvão Sa-1 o número de sítios era de 0,30 em pK_a entre 7 e 9, o carvão Sp-1 apresenta 0,59. Já o carvão Sa-3 apresentou número de sítios 0,51 e o carvão Sp-3 apresenta 1,45 mmol.g^{-1} para os mesmos valores de pK_a . Finalmente, o

carvão Sa-6 apresentou $0,46 \text{ mmol.g}^{-1}$ enquanto que o carvão Sp-6 apresentou $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ também para mesmos valores de pK_a . Portanto pode-se inferir que houve um aumento no número de sítios com baixos valores de pK_a .

Perácidos são estruturas orgânicas com menor acidez e pK_a acima de 7. O ácido peracético, por exemplo, apresenta $\text{pK}_a=8,2$. (Solomons, 2001). Logo é coerente relacionar o aumento de grupos neste intervalo de pK_a ao surgimento de grupamentos perácidos orgânicos.

A análise termogravimétrica (Figura 4.17) mostra que, comparados aos carvões Sa, os carvões Sp apresentam uma perda de massa mais intensa no intervalo de temperatura $200\text{-}400^\circ\text{C}$ provavelmente ocorrida pela decomposição dos grupamentos perácidos. Comparando os carvões Sp entre si, ainda é observado uma maior intensidade na perda de massa dos carvões Sp-3 (20%) e Sp-1 (18%), o que provavelmente está relacionado com o nº de grupos perácidos presentes nos carvões.



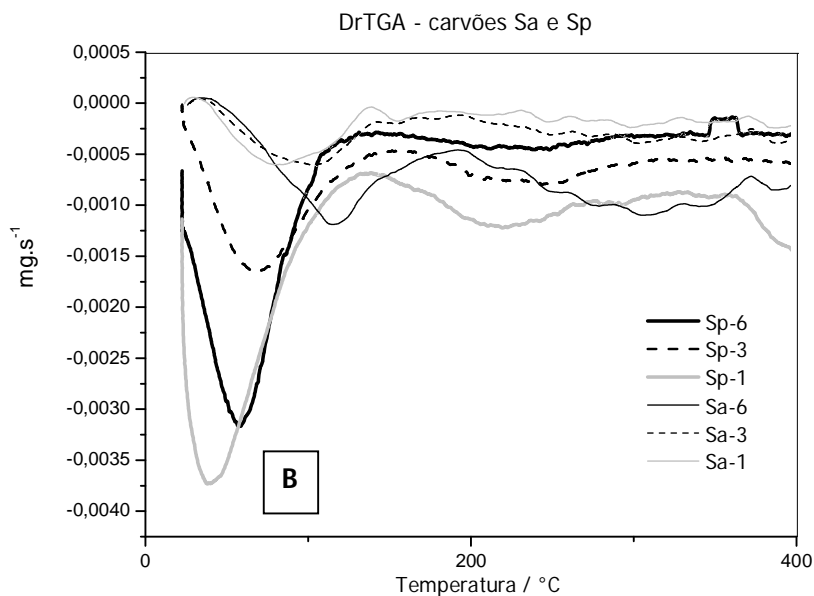
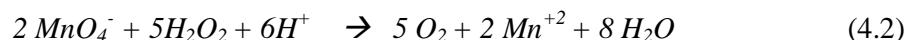
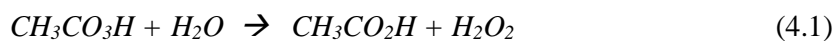


Figura 4.17 – Curvas TG (A) e DTG (B) dos carvões ácidos Sa e perácidos Sp

Para a confirmação dos grupamentos perácidos, os carvões Sp foram testados quanto ao potencial na degradação de permanganato de potássio e comparados aos carvões Sa. Uma solução de 25ppm de permanganato foi preparada em 6 frascos diferentes adicionados, cada um, de uma massa de 50 mg de carvão, 3 frascos com carvão Sa e 3 frascos com carvão Sp. Depois de 2h de agitação foram coletadas amostras de cada solução e analisadas em um espectrofotômetro.

O ácido peracético, provável grupamento formado na superfície do carvão, em pH's entre 8,2 e 9 sofre hidrólise formando ácido acético e peróxido de hidrogênio como produtos. O permanganato em solução de peróxido de hidrogênio levemente ácida sofre redução, formando íon permanganato em estado de oxidação +2, conforme equação 4.1 (Vogel, 1981).



Os resultados da análise espectrofotométrica das soluções de permanganato tratadas com carvões Sa e Sp mostram que os mais eficientes na degradação de

permanganato são os carvões perácidos Sp, dando destaque ao carvão Sp-3. A comprovação da degradação do permanganato é comprovada pela banda de absorção do permanganato reduzido com peróxido de hidrogênio (Figura 4.18).

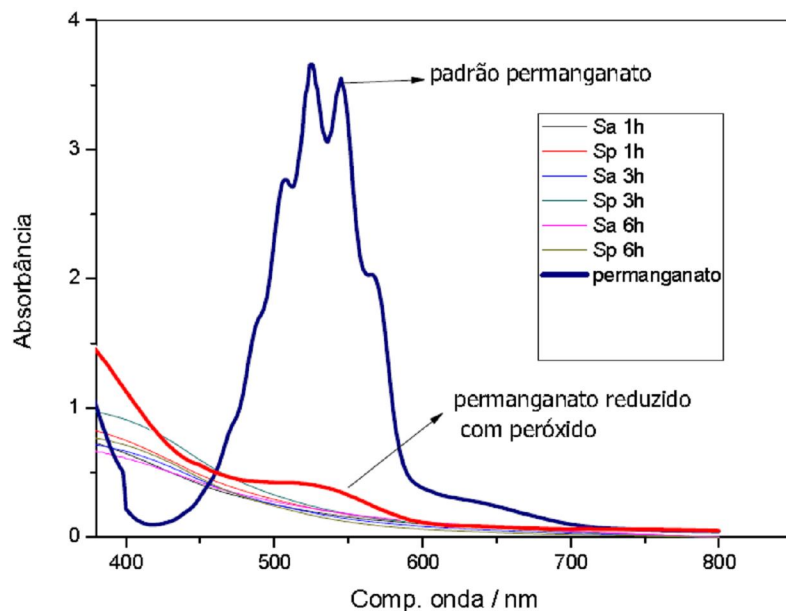


Figura 4.18 – Teste de degradação de permanganato com os carvões Sa e Sp – Espectrofotometria UV/Vis

Observa-se o desaparecimento da banda de absorção do permanganato ao se tratar uma solução deste sal. Não se confirmou se o desaparecimento ocorreu pela adsorção ou pela oxidação do corante, mas pela análise do teste de absorção de uma solução de permanganato, de mesma concentração, oxidada com peróxido de hidrogênio puro, pode-se relacionar o desaparecimento da banda com um processo oxidativo. Novos testes deverão ser feitos com corantes diferentes.

5. CONCLUSÕES

O trabalho com o resíduo de osso bovino mostrou que a ativação simples com CO₂ pode levar apenas a um pequeno aumento da área superficial que, provavelmente, não é suficiente para melhoria necessária do carvão. Existe a necessidade de aumentar o teor de carbono no material pirolisado.

A utilização do açúcar como fonte de carbono mostrou-se pouco eficiente no aumento da área superficial e de alguma relevância no aumento do número de iodo. Além disso, o uso de açúcar representa um aumento considerável no custo de produção. Uma alternativa é a utilização de rejeitos da indústria sucroalcooleira ricos em sacarose.

A utilização de piche se mostrou eficiente no aumento da área superficial e no aumento do número de iodo. O piche é um rejeito que pode ter custo muito baixo e por isso pode ser interessante economicamente. No entanto, o trabalho com piche de alcatrão ou petroquímico exige um infra-estrutura adequada.

O uso de etanol como fonte de carbono mostrou os melhores resultados deste trabalho, chegando a áreas de 876 m²/g em comparação aos 119 m²/g do carvão Bonechar. O NI obtido foi relativamente baixo, o que provavelmente tem relação com a forma pelletizada em que se encontrava o carvão o que interferiu na medida. Novas medidas de NI deverão ser realizadas.

Os carvões de moringa apresentam boa área superficial e boas propriedades adsorptivas. Existe uma dificuldade na produção em larga escala do carvão de moringa, já que cascas de sementes de moringa não são resíduos encontrados com grande facilidade assim como endocarpo de coco, serragem. Quanto aos carvões modificados quimicamente observou-se um intenso aumento da área superficial e da porosidade justificada pelo poder oxidante do ácido nítrico e do peróxido de hidrogênio. Ainda foi detectada nos carvões Sp, além da propriedade adsorptiva, o poder de oxidação de permanganato de potássio. Estudos futuros deverão ser feitos para confirmação do poder oxidante em outros tipos de corantes e determinar se existe ou não a influência do tipo de carga característica da molécula química.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; GASPAR, C. M. T. B. Impregnated active carbons to control atmospheric emissions 2. Influence of the raw material on the porous texture. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.266, p.160-167, 2003.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A. H. Moringa oleifera: A food plant with multiple medicinal uses. *Phytotherapy Research*, v.21, p.17-25, 2007.

ASTM-D4607. Standard Test Method for Determination Iodine Number of Activated Carbon. In: 2006 Annual Book of ASTM Standard. Vol. 15.01. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

BANSAL, R. C.; DONNET, J.; STOECKLI, F. Active Carbon. Nova Iorque: Editora Marcel Dekker, 1988.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. Nova Iorque: Editora Taylor & Francis Group, 2005.

BARRETO, M. B.; FREITAS, J. V. B. de; SILVEIRA, E. R.; BEZERRA, A. M. E.; NUNES, E. P.; GRAMOSA, N. V. Constituintes químicos voláteis não-voláteis de Moringa oleifera Lam., Moringaceae. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v.19, p.893-897, 2009.

BÉGIN, D.; GÉRARD, A. A.; BRONIEK, E., SIEMIENIEWSKA, G. F.; MARÊCHÉ, J. F.; Pore Structure and Reactivity of Chars obtained by Pyrolysis of Coking Coals. *Fuel* 78, p.1195, 1999. p. 285, 1990.

BEZERRA, A.M.E.; MOMENTÉ, V.G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.22, n.2, p.295-299, 2004.

BORGES, F. M.; SILVA F. P.; CARVALHO, M. C.; FILHO A. G. Desenvolvimento e criação de uma unidade produtiva de carvão ativado. In: XII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, 2005, Baurú, Brasil. Anais.

BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. Como fazer experimentos. 3ª ed. Campinas: Editora Unicamp, 480p. 2007.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101p. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) - PPEQ/UFSC, 2003.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. 1ª ed. Campinas: Editora Unicamp, 736p. 2008.

COSTA, L. C. M. Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais. 2007. 179p. Tese (Doutorado em Química) - DQ/ICEX/UFMG, 2007.

COSTA, L. C. M.; ARAUJO, M. H.; SAPAG, K. SARDELLA, M. F.; DEIANA, A. C.; LAGO, R. M. High surface area functionalized carbon briquettes: a novel adsorbent for contaminants from water. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v.16, n.5, p.899-902,2005.

DUTRA, C. H. M. C.; CASTRO, L. D.; ANDRADE, C. T. Obtenção de piches mesofásicos em dois estágios a partir de piche de petróleo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.18, n.4, p.307-311, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, v.37, p.1379-1389, 1999.

FILHO, A. A. M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita e compósitos a partir de matéria-prima reciclada. 2006. 204p. Tese (Doutorado em Eng. Materiais) - REDEMAT/UFOP, 2006.

FORTULAN, C. A.; IKEGAMI, R. A.; PURQUEIRO, B. M. Manufatura de membranas tubulares. *Minerva*, v.3, p.123-130, 2006.

FREITAS, T. C. Avaliação da capacidade de adsorção de diferentes carvões derivados de Moringa oleifera na remoção de cianotoxinas de águas contaminadas. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental - Saneamento) - Proagua/UFOP, 2009.

GARCIA, M. D.; GARZÓN, F. J. L.; MENDOZA, J. P. On the characterization of chemical surface groups of carbon materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.248, p.116-122, 2002.

GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. 2006. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza/UFPB, 2006.

GUIRRA, F. 1001 utilidades. *Biodieselbr*. 2p. Disponível em: <www.biodieselbr.com.br>. Ago/set de 2008.

HOEGER, S. J.; HITZFELD, B. C.; DIETRICH, D. R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.203, p.231-242, 2005.

LÉDO, A. S.; RANGEL, M. S. A.; FREIRE, K. C. S.; MACHADO, C. de A.; OLIVEIRA, L. F. M. Propagação sexuada in vitro de moringa (*Moringa oleifera* Lam.). Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2008. 17 p.

- LEON Y LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. in: P. A. Thrower (Ed.). Chemistry and Physics of carbon, v.25. Nova Iorque: Editora Marcel Dekker, 370p. 1997.
- LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v.42, p.3-40, 1998.
- MA, Q. Y.; TRAINA, S. J.; LOGAN T. J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environmental Science Technology, v.29, p.1118-1126, 1995.
- MASINI, J. C.; ABATE, G.; LIMA, E. C. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic. Analytica Chimica Acta, v.364, p.223-233, 1998.
- MASINI, J. C.; LIMA, E. C. Caracterização ácido-base da superfície de espécies mistas da alga *Spirulina* através de titulação potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. Química Nova, v.22, n.5, p.679-683, 1999.
- MAVROPOULOS, E. A hidroxiapatita como removedora de chumbo. 1999. 126p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - ENS/Fiocruz, 1999.
- NASSER, A.; EL-HENDAWY, A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. Applied Surface Science, v.252, p.287-295, 2005.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. Water Research, vol.29, n.2, p.703-710, 1995.
- OLIVEIRA, J. T. A.; SILVEIRA, S. B.; VASCONCELOS, I. M.; CAVADA, B. S.; MOREIRA, R. A. Compositional and nutritional attributes of seeds from the multiple purpose tree *Moringa oleifera* Lamarck. Journal of the Science of Food and Agriculture, v.79, p.815-820, 1999.
- PARK, J.; LAKES, R. S. Biomaterials: an Introduction. Nova Iorque: Springer, 561p. 2007.
- POLLARD, S. J. T.; THOMPSON, F. E.; McCONNACHIE, G. L. Microporous carbons from *Moringa oleifera* husks for water purification in less developed countries. Water Research, v.29, n.1, p.337-347, 1995.
- PURCENO, A. D. Crescimento Catalítico de Nanotubos e Nanofibras de carbono na Vermiculita para a Produção de “Nanoesponjas” Hidrofóbicas para Remediação de Derramamento de Óleo. 2010. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Proagua/UFOP, 2010.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; SUAREZ-GARCIA, F. Synthetic carbons activated with phosphoric acid - I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, v.40, p.1493-1505, 2002.

RANGEL, M. S. Moringa oleifera: um purificador natural de água e complemento alimentar para o nordeste do Brasil. 2003. Disponível em: <<http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A10moringa.htm>>. Acesso em: 14 julho de 2010.

RIOS, R. R. V. A.; ALVES, D. E.; DALMÁZIO, I.; BENTO, S. F. V.; DONNICI, C. L.; LAGO, R. M. Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S, and N containing molecules. *Materials Research*, v.6, n.2, p.129-135, 2003.

SANTOS, M. M. Prospecção tecnológica: recursos hídricos. Brasília: CGEE, 2005. 100 p.

SHENDRIK, T. G.; SIMONOVA, V. V.; KUCHERENKO, V. A.; PASHCHENKO, L. V.; KHABAROVA, T. V. Adsorption properties of active carbon from lignin. *Solid Fuel Chemistry*, v.41, n.1, p.39-44, 2007.

SIDDHURAJU, P.; BECKER, K. Antioxidant properties of various solvent extracts of total phenolic constituents from three different agroclimatic origins of Drumstick Tree (*Moringa oleifera* Lam.) Leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, p.2144-2155, 2003.

SILVA, A. R.; KERR, W. E. Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil. Uberlândia: UFU/DIRIU, 1999, 95 p.

SILVA, F.J.A.; SILVEIRA NETO, J.W.; MOTA, F.S.B.; SANTOS, G.P. Descolorização de efluente da indústria têxtil utilizando coagulante natural (Moringa oleifera e quitosana). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. Anais... João Pessoa: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2001. 154 p. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física/UNICAMP, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. FRYHLE C. B. Química Orgânica v.I. 7ªed. In: LIN W. O. Rio de Janeiro: LTC. 679p. 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, n.2, p.338-350, 2006.

THOMSON, B. M.; SMITH, C. L.; BUSCH, R. D.; SIEGEL, M. D.; BALDWIN, C. Removal of metals and radionuclides using apatite and other natural sorbents. *Journal of Environmental Engineering*, v.129, n.6, p.492-499, 2003.

União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC. Disponível em: www.iupac.org. Acessado em: julho de 2010.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. 5ª ed. Londres: Longman Group Limited, 665p. 1981

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD S. J. T. Characterization and applications of activated carbon produced from Moringa oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis. Water Research, v.31, p.759-766, 1997.

WILSON, J. A.; PULFORD, I. D.; THOMAS, S. Sorption of Cu and Zn bu bone charcoal. Environmental Geochemistry and Health, v.25, p.51-56, 2003.

www.bidorbuy.co.za - acessado em 12 de julho de 2010.

www.methachemiclas.com/images/photo_activated_carbon.jpg. Acessado em 13 de julho de 2010.

ZHONGHUA, H.; SRINIVASAN M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut Shell. Microporous and Mesoporous Materials, v.27, p.11-18, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)