



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

Avaliação das características físico-químicas de carvão ativado submetido a tratamento com soluções ácidas, alcalinas e hexano

AUTORA: Nágela Lorena Soares Costa

ORIENTADORA: Isabel Cristina Braga Rodrigues

Ouro Branco - MG

Junho/2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

Avaliação das características físico-químicas de carvão ativado submetido a tratamento com soluções ácidas, alcalinas e hexano

Nágela Lorena Soares Costa

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às exigências
do Curso de Bacharelado em Engenharia de
Bioprocessos da Universidade Federal de
São João Del-Rei.

Ouro Branco - MG

Junho/2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

Avaliação das características físico-químicas de carvão ativado submetido a tratamento com soluções ácidas, alcalinas e hexano

Nágela Lorena Soares Costa

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Isabel Cristina Braga Rodrigues – Orientadora

Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo– Examinador 1

Katialaine Corrêa de Araújo– Examinador 2

Ana Cláudia Bernardes Silva– Examinador 3

Ouro Branco, 17/06/2016

SUMÁRIO

1.	Introdução	5
2.	Objetivos	7
2.1	<i>Objetivo geral</i>	7
2.2	<i>Objetivos específicos</i>	7
3.	Revisão Bibliográfica	8
3.1.	<i>Adsorção</i>	8
3.2.	<i>Carvão ativado</i>	9
3.3.	<i>Carvão ativado modificado</i>	10
3.4.	<i>Aplicações do carvão ativado</i>	12
4.	Material e Métodos	15
4.2	<i>Determinação do pH do carvão</i>	15
4.3	<i>Densidade</i>	16
4.4	<i>Teor de cinzas</i>	16
4.5	<i>Ponto de Carga Zero (PCZ)</i>	16
4.6	<i>Caracterização da porosidade</i>	17
5.	Resultados e Discussão	18
6.	Conclusão	24
7.	Referências Bibliográficas	25

1. Introdução

Há muito tempo o carvão ativado tem sido reconhecido como um dos adsorventes mais versáteis para diversos processos. A grande disponibilidade de matéria-prima, como resíduos agrícolas e ossos de animais de abatedouros, tornou a produção de carvão mais acessível e de baixo custo. Adicionalmente, a possibilidade de ativação de carvão potencializou a sua capacidade adsortiva e sua versatilidade (BANSODE, 2003).

Nos processos de adsorção, o carvão ativado (adsorvente) provoca a diminuição da concentração de soluto (adsorbato) em uma solução líquida ou gasosa e na mesma proporção o adsorbato é anexado na superfície do carvão, até o equilíbrio (SILVA, 2015). Entretanto, alguns processos adsortivos com o uso do carvão ativado são limitados em adsorver alguns componentes, como partículas de baixa densidade. Com o objetivo de contornar essas limitações, o carvão ativado pode sofrer processos que causam modificação em sua superfície, gerando um produto com maior capacidade adsortiva. Embora, em alguns casos, a impregnação possa bloquear os poros da sua superfície. O material usado e os parâmetros da impregnação determinam a capacidade de melhoria do carvão ativado para aplicação na adsorção (PEREIRA, 2011).

No campo industrial, o carvão modificado é usado em processos, principalmente de separação e purificação de substâncias líquidas e gasosas e em tratamento de resíduos líquidos ou gasosos. Além disso, células de energia microbiana (CEM) vêm sendo estudadas para o tratamento de efluentes líquidos, e como alternativa para diminuição do seu custo, o carvão ativado granular vem sendo empregado nesses dispositivos. O papel do carvão nesses processos é servir de eletrodo com aumento de área superficial e leito fixo para o crescimento de micro-organismos eletroativos (BOEHM, 1994).

Em todos os processos de aplicação, o carvão ativado modificado pode ser originado por diversos tipos de impregnação e materiais (SILVA, 2015). Por isso, esse trabalho tem como objetivo testar novos materiais para otimização da capacidade adsortiva do carvão, através do tratamento com soluções alcalinas,

ácidas e hexano. O método de impregnação usado nesse projeto é a impregnação com solução em excesso.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Obter carvões com diferentes propriedades adsorptivas para uso futuro em reatores de leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Tratar o carvão ativado com soluções de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e hexano.
- ✓ Analisar as características físico-químicas do carvão após tratamento: pH; densidade; teor de cinzas e ponto de carga zero e análise de porosidade e superfície específica utilizando metodologia BET.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Adsorção

Adsorção é definida como um fenômeno físico-químico onde um componente químico (adsorbato) interage com a superfície de outro componente (adsorvente). A adsorção pode ser física ou química, dependendo da força das ligações entre adsorvente e adsorbato. Na adsorção física em carvão ativado há atuação das forças de van der Waals e a natureza do adsorvente não é alterada. Entretanto, na adsorção química são usadas temperaturas maiores do que 200°C, para ocorrer o rompimento ou formação de ligações químicas (PEREIRA, 2011; SILVA, 2015).

Os processos adsorptivos podem ser aplicados tanto em soluções líquidas quanto gasosas. Em escala industrial, os adsorventes são usados na separação e purificação de materiais, como a separação de corantes, em processos de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, e no controle de poluentes, como a remoção de contaminantes (SIRCAR, 1996; SILVA, 2015).

Com a alta demanda por tratamentos de resíduos líquidos e as regulações ambientais, a adsorção foi inserida nos processos de remoção de poluentes das águas residuais. Os processos adsorptivos são de fácil manuseio, custos de aplicação relativamente baixos, e bastante diversos em relação às possibilidades de moléculas contaminantes a serem removidas destes efluentes. Há uma grande diversidade de matérias que podem ser usadas como adsorventes, tais como sílica em gel, alumina, carvão ativado, e materiais obtidos por intercalação de argila. Dentre esses materiais o carvão ativado é o que mais se destaca, devido a sua versatilidade (SILVA, 2015).

O carvão ativado é um composto que apresenta alta capacidade de adsorção devido à grande quantidade de poros e, conseqüentemente, elevada área superficial. Quando colocado em meio a um soluto, o carvão ativado provoca uma diminuição da concentração de soluto na fase líquida e um aumento correspondente sobre a superfície do carvão, até alcançar o equilíbrio (SILVA, 2015).

3.2. Carvão ativado

O carvão ativado é um adsorvente poroso e de alta área superficial. Sua estrutura é composta por 87 a 97% de carbono, e comporta outros elementos como oxigênio, hidrogênio, enxofre e nitrogênio. A presença e composição destes elementos variam de acordo com a matéria orgânica e processo de fabricação que originou o carvão ativado (SILVA, 2015). Estas são oriundas de materiais carbonáceos, como madeira, ossos e cascas de frutos. Devido à disponibilidade abundante e o baixo custo, os subprodutos agrícolas se destacam como bons candidatos a matéria-prima para produção de carvões ativados (BANSODE, 2003).

A produção do carvão envolve métodos químicos e físicos, com as etapas de preparação de material bruto, carbonização a baixas temperaturas e ativação. O processo de carbonização se dá primeiro pelo aquecimento a 400-500°C para eliminar materiais voláteis e, em seguida, ocorre uma gaseificação parcial a 800-1000°C para o desenvolvimento da porosidade e área superficial (PEREIRA, 2011).

No processo de ativação do carvão a reação entre carbono e agente oxidante produz óxidos de carbono que ao se difundirem na superfície o carvão faz com que a mesma adquira uma estrutura porosa interna. Esse processo ocorre pelo tratamento com gases oxidantes como vapor d'água e O₂, ou por elevadas temperaturas (750-950°C) (GUIMARÃES, 2006).

O carvão ativado comercial possui área superficial acima de 300 m² g⁻¹ e uma faixa de diâmetro de poro entre 10 a 30 Å. Para aplicação do carvão ativado na adsorção, o diâmetro de 30 Å é mais adequado para a difusão de grandes adsorbatos, geralmente em fase líquida, e diâmetros de 10 a 25 Å são usados em processos gasosos, nos quais as moléculas são menores. (PEREIRA, 2011).

Dependendo da matéria prima, temperatura e tempo de produção, o carvão pode conter diferentes grupos químicos em sua superfície, sendo os grupos funcionais do oxigênio os principais, como carboxila, lactona, fenol, carbonila, éter, pirona, cromeno (Figura 1). Os grupos funcionais de oxigênio atuam nos processos adsorptivos da superfície do carvão, principalmente, quando há pequenas moléculas

em água, pois são competitivamente adsorvidas em sítios da superfície complexa de oxigênio (MARSH, 2006).

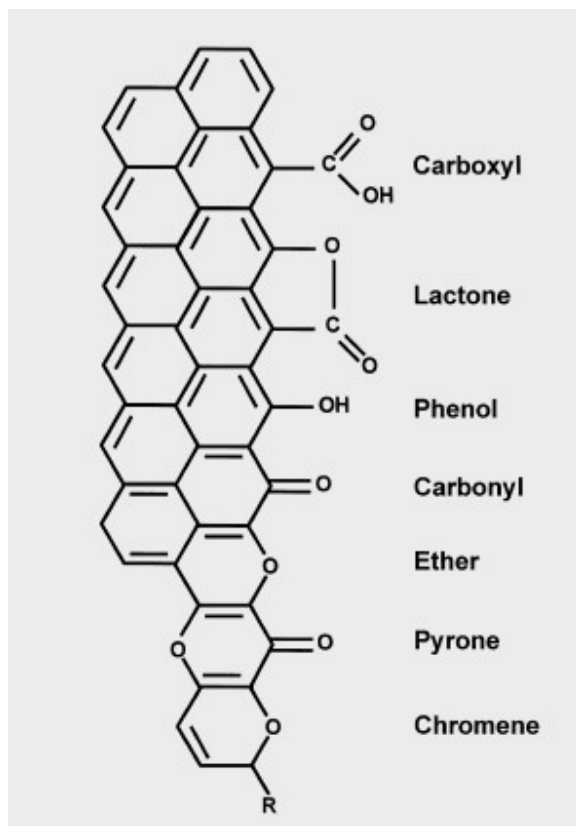


Figura 1. Grupos funcionais do oxigênio presentes na superfície do carvão ativado.
Fonte: PEREIRA, 2011.

3.3. Carvão ativado modificado

Como dito anteriormente, o carvão ativado possui como principal característica a sua capacidade adsortiva, entretanto há limitações para a adsorção em ambas as fases, líquida e gasosa. Como exemplo de adsorção limitada, usando carvão ativado, tem-se os gases tóxicos de baixa massa molecular, baixo ponto de ebulição e alta polaridade, que são quase inaplicáveis para os processos de adsorção que utilizam carvão ativado (PEREIRA, 2011; MONSER, 1999). Segundo Pozzetti (2013), uma limitação da adsorção do carvão na fase líquida ocorre na adsorção de cor verdadeira de lixiviados, sendo necessário elevadas concentrações de carvão para completa adsorção.

Com o objetivo de otimizar e tornar possível os processos adsortivos limitados, a impregnação do carvão ativado começou a ser utilizada. O produto da impregnação

do carvão ativado é o carvão ativado modificado, que possibilita aumento na capacidade adsorptiva. As características do carvão ativado modificado são favorecidas pelos grupos químicos que são agrupados na superfície do carvão aumentando a sua área superficial interna (MARSH, 2006).

Embora o carvão ativado modificado seja promissor para os processos adsorptivos limitados, em alguns casos a impregnação pode bloquear a porosidade funcional, sendo necessário otimizar essa técnica (MARSH, 2006).

Os processos de impregnação geram um produto suporte e um ativo, que pode ser usado como catalisador (PEREIRA, 2011). A impregnação usada nesse trabalho visa utilizar a superfície porosa do carvão não só como suporte, mas como material ativo em processos adsorptivos. É esperado que o carvão ativado modificado, após impregnação, possua boa resistência mecânica, grande quantidade de poros, estabilidade térmica, elevada área superficial ativa por unidade de volume, e boa acessibilidade aos poros (PEREIRA, 2011).

A impregnação de um composto envolve normalmente o uso de soluções preparadas com um componente solúvel diluído em água. Os métodos de impregnação são vários, um exemplo é a impregnação com solução em excesso, onde o carvão é colocado em meio líquido em excesso. Nesse processo, ocorre a reestruturação da superfície do adsorvente e o excesso de líquido é removido por secagem. Podem ser citados outros exemplos, como a impregnação seca, por molhamento incipiente, de deposição por reação seletiva com a superfície do suporte, por percolação, co-impregnação, e impregnação sucessiva (MARSH, 2006; PEREIRA, 2011).

No método de impregnação com solução em excesso, a solução usada e os parâmetros adotados no processo devem visar a modificação do carvão em maior grau possível. Há soluções escolhidas para o processo de impregnação que são apenas adsorvidas pelo carvão ativado, sem grandes alterações do adsorvente. Em outros casos, alguns componentes possuem baixa viabilidade de adsorção, pois modificam significativamente o adsorvente, contaminando o meio em que se

encontram. Segundo a *American Society of Health System Pharmacists* (2004), o carvão ativado não tem eficácia na adsorção de ácidos e bases fortes, ferro, lítio, arsênio, hexano, metanol e etanol, usados em processos de desintoxicação. Nesses casos, o carvão ativado não consegue adsorver essas substâncias sem grandes efeitos colaterais, devido à eliminação de outras substâncias tóxicas no organismo.

Nesse trabalho visamos avaliar o comportamento sobre o carvão ativado de algumas dessas substâncias: dois ácidos fortes, HCl e H₂SO₄, uma base forte, NaOH, e um solvente orgânico, o hexano. Devido aos processos adsorptivos não efetivos, essas substâncias se tornam grandes promissores para os processos de impregnação com solução em excesso. Os ácidos fortes são compostos que causam a liberação de íons H⁺ em meio aquoso, com alto poder de dissociação. Os mais conhecidos dentre esses ácidos são o ácido clorídrico que libera 1mol de H⁺ e o ácido sulfúrico que libera 2 mols deste íon. Já as bases fortes são compostos que liberam OH⁻ em alta dissociação e em meio aquoso. O composto mais conhecido como base forte é o hidróxido de sódio. Solventes orgânicos são divididos em três grupos, os hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e halogenados. Dentre os hidrocarbonetos alifáticos, tem-se o hexano, que é um composto que pode ser obtido por destilação de frações de petróleo (SARAN, 2015).

O método utilizado para modificação do carvão ativado empregado neste estudo foi a impregnação com solução em excesso. Neste método a quantidade de solução utilizada depende da razão sólido/líquido e esta deposição ocorre de maneira lenta, processo que leva algumas horas. Em alguns casos, pode haver perda de área superficial, pois a deposição acarreta em reestruturação da superfície e, por esse motivo, foi feita a avaliação de diferentes substâncias. Posteriormente ao processo de impregnação, o excesso de líquido é eliminado por evaporação ou secagem (WEITKAMP *et al.*, 2008).

3.4. Aplicações do carvão ativado

Com a busca por novas formas de redução de energia, impacto ambiental e redução de custos de processos, o carvão ativado ganhou espaço no mercado e dentre os pesquisadores, tornando-se utilizado em diversos fins. Como cada carvão ativado

tem uma área superficial dependente da matéria-prima e dos parâmetros de sua produção, o tipo de aplicação varia para cada tipo de carvão. Os três principais tipos de carvão ativado são o granular, em pó e extrudado, todos podem ter propriedades sob medida para a sua aplicação pretendida (MARSH, 2006). Como o carvão ativado pode ser preparado por uma variedade de matérias-primas, seu custo se torna mais baixo, bem como sua produção reduz os gastos de energia quando comparados a produção de outros materiais adsorventes, como a sílica em gel (MARSH, 2006).

Dentre as aplicações do carvão ativado na indústria se destacam o seu uso em (i) tratamento de ar, para controle de liberação de substâncias potencialmente nocivas para o ambiente na atmosfera; (ii) purificação de biogás, para a remoção de enxofre e outros compostos orgânicos voláteis; (iii) tratamento de água, para purificação de água potável para consumo humano, em obras de tratamento municipais ou em filtros domésticos; (iv) tratamento de efluentes, para o controle de substâncias que são potencialmente prejudiciais para o ambiente; (v) alimentos e bebidas, para a fase de processamento essencial na produção de uma variedade de produtos alimentares, incluindo adoçantes, glicerina e óleo comestível; (vi) processos industriais – para catálise de uma enorme gama de aplicações industriais; (vii) medicinal, para o uso como curativos, filtros de controle de odor e máscaras (CHEMVIRON CARBON, 2016).

Dentre o tratamento de efluentes, o carvão ativado tem grande potencial para aplicação em células de energia microbiana (CEM) que são biorreatores nos quais os biofilmes formados nos eletrodos são capazes de converter a energia química presente na matéria orgânica em eletricidade. As CEMs são dispositivos eletroquímicos comumente compostos por duas câmaras (catiônica e aniônica), separadas por uma membrana semipermeável. Na câmara aniônica a matéria orgânica é degradada pela ação de micro-organismos produzindo elétrons que são transferidos para a câmara catiônica através de um circuito externo (SANTOS, 2014). O uso de células de energia microbiana no tratamento biológico de resíduos é mais barato comparado ao uso dos processos químicos. Entretanto o custo do tratamento biológico de resíduos em células de energia microbiana, em relação aos métodos biológicos convencionais, ainda é um fator limitante para tratamento de

resíduos industriais. O custo de células de energia microbiana é principalmente afetado pelo custo dos eletrodos e das membranas (BRUCE, 2008). Como alternativa para diminuição de custo das CEMs, o carvão ativado granular pode ser aplicado na câmara aniônica dos reatores atuando como eletrodo e também leito fixo para o crescimento de micro-organismos eletroativos. Com o uso de carvão ativado modificado nesses dispositivos, a eficiência da capacidade de transferência de elétrons pode ser aumentada (BOEHM, 1994).

Em vista disso, o presente projeto propôs avaliar as características físico-químicas do carvão ativado modificado por tratamento com soluções ácidas, alcalina e hexano, para posterior emprego em células de energia microbiana estudadas por este grupo de pesquisa.

4. Material e Métodos

O carvão ativado usado nesse trabalho foi originado de osso bovino e gentilmente cedido pelo grupo PET BioSus da Universidade Federal de São João del Rei. Este carvão foi lavado com água destilada até a remoção parcial dos resíduos solúveis, detectada através da observação da coloração da água residual da lavagem que ficava cada vez mais clara durante o processo. Após a lavagem, o carvão foi secado em estufa a 75°C por 48 horas.

4.1 Modificação da superfície do carvão com HCl, H₂SO₄, NaOH e Hexano

O tratamento do carvão com HCl, NaOH, H₂SO₄ foi realizado com um método similar ao método descrito em HUFF *et al.* (2015). O processo foi realizado com soluções previamente preparadas de HCl, NaOH e H₂SO₄, todas a uma concentração de 0,1 mol L⁻¹. Amostras de carvão foram colocadas em frascos *erlenmeyer* de 250 mL, e alíquotas destas soluções foram adicionadas a cada amostra em uma proporção de 20 mL de reagente para cada 1 g de carvão. Para o tratamento com hexano foi realizado o mesmo procedimento, com relação de 1g de carvão / 20mL de hexano. Como experimento controle foi utilizado água destilada nesta mesma proporção. Os *erlenmeyers* foram vedados com algodão e colocados em agitador orbital, durante 2h a 110rpm e temperatura de 27°C. Após este período, cada amostra foi lavada três vezes com 100 mL de água destilada, em cada lavagem, para remover os resíduos da solução. Posteriormente, o carvão ativado tratado foi colocado em estufa a 75°C até a secagem completa.

4.2 Determinação do pH do carvão

O pH do carvão modificado em cada tratamento foi medido adicionando 1 g de cada amostra de carvão em 10 mL de água destilada em um frasco *erlenmeyer* de 125 mL. As amostras foram agitadas por 1h a 110rpm e temperatura de 27°C. O pH foi então medido em pHmetro Digimed®. Este ensaio foi realizado em duplicata.

4.3 Densidade

A densidade foi calculada utilizando a relação peso/volume. O carvão foi colocado em uma proveta até a marca de 10 mL de modo que as partículas ocupassem todo o espaço desse volume. Com a proveta previamente tarada em uma balança analítica, o carvão inserido nesse volume foi pesado. A densidade (g mL⁻¹) foi calculada pela relação massa e volume total ocupado pelo carvão, de acordo com a equação 1.

$$d = \frac{Mc}{V} \quad \text{Equação 1}$$

onde,

d= densidade total (g mL⁻¹)

Mc= Massa do carvão (g)

V= Volume ocupado pelo carvão (mL)

4.4 Teor de cinzas

O teor de cinzas do carvão foi determinado com 1 g de carvão calcinado em mufla à temperatura de 900°C por 1h. Após este processo, o resíduo remanescente foi colocado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e, então, foi pesado. O teor de cinzas (%) foi calculado pela relação massa do resíduo após calcinação e massa da amostra de carvão de acordo com a equação 2.

$$Cz = \frac{R}{Mc} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

onde,

Cz = teor de cinzas (%)

R = massa do resíduo após calcinação (g)

Mc = massa da amostra de carvão (g)

4.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH em que a superfície do carvão possui carga

neutra. Empregando a metodologia dos onze pontos, 50 mg do carvão foram misturados a 50 mL de água destilada com diferentes valores de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Os valores iniciais de pH foram ajustados usando soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e HCl. As amostras foram deixadas em repouso por 24h e em seguida o pH final foi mensurado. Com o resultado, um gráfico de pH final por pH inicial foi construído. O pH_{PCZ} foi calculado pela média aritmética dos valores que permaneciam constantes no pH final.

4.6 Caracterização da porosidade

Análises BET foram realizadas pelo Laboratório de Bio&Hidrometalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto, sendo caracterizado o volume, a área, o tamanho médio e o diâmetro dos poros das amostras de carvão ativado tratadas e também a superfície específica das mesmas.

5. Resultados e Discussão

Os resultados para os valores de pH, densidade e teor de cinzas são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Avaliação das características físico-químicas (pH, densidade e teor de cinzas) do carvão modificado com soluções de HCl; H₂SO₄ e NaOH 1 mol L⁻¹ e com hexano.

Amostra	pH	Densidade (g mL ⁻¹)	Teor de cinzas (%)
HCl	6,37	0,72	80,77
H ₂ SO ₄	6,27	0,56	77,85
NaOH	6,83	0,69	81,19
Hexano	7,24	0,82	80,76
Controle	6,48	0,69	79,20

As amostras tratadas com ambas as soluções ácidas apresentaram pH próximo a 6,3, enquanto a amostra tratada com NaOH resultou em pH um pouco mais elevado (6,8), sendo o carvão tratado com hexano o que apresentou maior valor de pH (7,2). O aumento do valor de pH obtido para o carvão tratado com hexano e NaOH, comparados ao controle (6,48), pode indicar a presença de grupos básicos na superfície destes carvões modificados. Segundo Sakada (2013), grupos ácidos e alcalinos podem ser anexados, removidos ou expostos na superfície do carvão em decorrência das reações entre o solvente usado para o tratamento e componentes associados ao carvão. O trabalho de Huff (2016) mostrou que o tratamento do carvão ativado comercial com H₂O₂ resulta em valores de pH de 5,66 a 7,14, dependendo da concentração de solução aplicada no processo de impregnação. Já o tratamento do carvão ativado com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ resulta em um pH de 6,32 (SILVA, 2006), valor este próximo ao encontrado no tratamento com soluções ácidas deste trabalho.

Em relação à análise da densidade, pode-se verificar que o tratamento com ácido sulfúrico resultou em um menor valor de densidade para o carvão submetido a este tratamento, comparado aos demais. Provavelmente este ácido foi capaz de remover um maior número de grupos funcionais que estavam associados ao carvão. Os tratamentos com HCl e H₂SO₄ aumentaram significadamente os valores de densidade do carvão, comparados ao controle. Já o tratamento com NaOH não alterou a densidade do carvão. De qualquer forma, todos os tratamentos (HCl, H₂SO₄, NaOH, hexano e controle) geraram um valor elevado de densidade do carvão, variando de 0,56 a 0,82 g mL⁻¹. A literatura mostra que a densidade do carvão ativado pode variar de 0,38 a 0,50 g mL⁻¹ (JUNKOWSKA, 1991). O aumento na densidade das amostras pode ter ocorrido pelo rearranjo dos poros e/ou adição de grupos superficiais ao carvão durante a ativação do carvão e/ou tratamentos. Os altos valores de densidade do carvão modificado por HCl (0,72 g mL⁻¹) e hexano (0,82 g mL⁻¹) associados aos baixos valores de área superficial BET, de 8,68 m² g⁻¹ para o HCl e 17,08 m² g⁻¹ para o hexano, comparados aos demais tratamentos, indicam que ocorreu um rearranjo dos poros e que grupos superficiais foram acoplados em alguns desses poros durante o tratamento (GUIMARÃES, 2006). Devido a essa elevada densidade, os carvões ativados tratados com HCl e hexano, se mostram grandes promissores para aplicações em processos que necessitam de alta resistência mecânica (MARSH, 2006).

O teor de cinzas é relacionado diretamente com os minerais presentes na biomassa de origem para a produção do biocarvão (BANSODE, 2003). Nesta análise, verificou-se que mesmo após serem submetidos a diferentes tratamentos, os carvões mostraram valores de porcentagem de cinzas muito próximos ao valor apresentado pelo controle (aproximadamente 80% em todos os casos), evidenciando que não houve mudanças significativas deste parâmetro após a modificação dos carvões. Segundo Silva (2015), o tratamento com HNO₃ também gera valores entre 70 e 80% para o teor de cinzas, devido à remoção de componentes do carvão. O teor de cinzas geralmente depende da matéria prima e dos parâmetros de produção e ativação do carvão. Como visto neste trabalho, o carvão ativado de osso bovino apresenta um alto valor de teor de cinzas (79,20%),

entretanto, outros carvões, tal como o carvão ativado comercial de casca de coco possui teor de cinzas baixo, variando de 6,8 % a 17,9 % (PEREIRA, 2011).

Os resultados do pH_{PCZ} são apresentados na Figura 2 e na Tabela 2. O pH_{PCZ} é um parâmetro de grande importância, pois o pH da solução influencia diretamente no processo de adsorção, já que é ele quem determina as interações eletrostáticas e a carga superficial do biocarvão (CASTILLA, 2004). Observando-se os intervalos constantes onde o pH final independe do pH inicial (figura 2), pode-se determinar os valores de pH_{PCZ} . Nestes intervalos, o carvão atua como material tamponante (GUILARDUCI, 2006). Foram obtidos valores de pH_{PCZ} de 8,5; 8,0; 8,0 e 8,0 para os carvões tratados com HCl, NaOH, H_2SO_4 e hexano, respectivamente. Verificou-se que todos os carvões apresentaram valores de pH inferior ao pH_{PCZ} , indicando que a carga superficial dos carvões modificados mostrava-se positiva, ou seja, ideal para a adsorção de moléculas que apresentem carga negativa em solução. Valores de pH_{PCZ} menor que o pH indicam que grupos ácidos são afetados pelo pH do meio diferentemente dos grupos básicos, uma vez que os mesmos apresentam carga superficial negativa (GUILARDUCI, 2006; BRUNA-ROMERO, 2006).

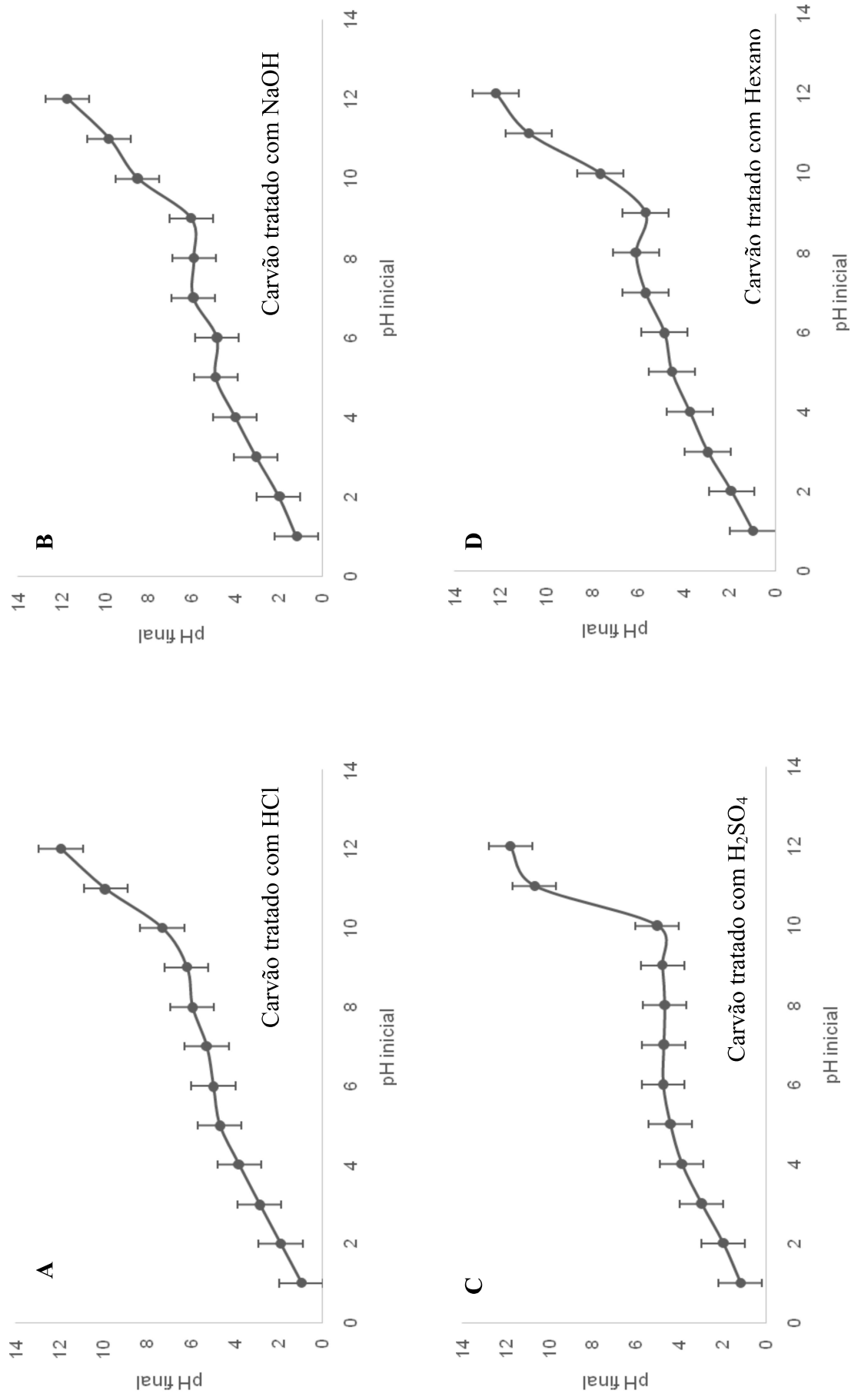


Figura 2. Avaliação do PCZ para o carvão em diferentes tratamentos. (a) Carvão tratado com HCl. (b) Carvão tratado com NaOH. (c) Carvão tratado com H_2SO_4 . (d) Carvão tratado com hexano.

Tabela 2– Resultado do pH_{PCZ} comparado ao pH do carvão tratado com HCl, H₂SO₄, NaOH e hexano.

Amostra	pH	pH_{PCZ}
HCl	6,37	8,5
H₂SO₄	6,27	8,0
NaOH	6,83	8,0
Hexano	7,24	8,0

Carvões ativados comerciais geralmente possuem superfície específica BET superior a 300 m² g⁻¹ (GUIMARÃES, 2006). Altos valores de superfície específica BET indicam que o carvão pode adsorver mais íons em sua superfície (BRUNO-ROMERO, 2006). O carvão ativado granular obtido de osso bovino possui baixa capacidade adsorvente, como indicado pelos resultados do experimento controle. Entretanto, os tratamentos com H₂SO₄ e NaOH aumentaram de forma significativa a sua capacidade de adsorção (Tabela 3), uma vez que ambos tiveram sua área superficial bastante aumentada, além do grande aumento do volume e área de microporos presentes. O tratamento com hexano causou um aumento discreto em todos os parâmetros do BET, contudo, apenas o tratamento com HCl não modificou a superfície específica do carvão, mantendo praticamente sua área e volume de poros semelhantes ao do controle, ou seja, não alterando significativamente a capacidade adsorvente do carvão.

Tabela 3– Avaliação das características superficiais do carvão (tratados com HCl, H₂SO₄, NaOH, hexano e controle) por BET.

	Superfície específica BET (m²/g)	Volume de microporos (cm³/g)	Área de microporos (m²/g)	Volume total de poros (cm³/kg)	Diâmetro médio dos poros (Å)
HCl	8,68	0,004	11,57	0,009	20,50
H₂SO₄	97,75	0,051	143,72	0,181	37,07
NaOH	95,27	0,049	137,63	0,219	45,98
Hexano	17,08	0,007	20,78	0,015	17,62
Controle	9,37	0,004	12,55	0,008	16,49

6. Conclusão

O tratamento do carvão ativado com hexano e soluções de H_2SO_4 , NaOH e HCl foi capaz de provocar mudanças na superfície do carvão, mostrando ser um benefício para vários processos. Os carvões ativados modificados com H_2SO_4 e NaOH tiveram um aumento significativo de sua área superficial, sendo o tratamento com essas soluções promissor para a melhoria dos processos de adsorção. Já os processos de modificação do carvão ativado com HCl e hexano, geraram um produto denso e compacto, adequado para processos que exigem alta resistência mecânica do adsorvente.

Com os resultados apresentados, os processos de tratamento do carvão ativado com hexano e soluções de H_2SO_4 , NaOH e HCl deram origem a carvões ativados modificados de diferentes características e propriedades, sendo viáveis para uma diversidade de aplicações, além de proporcionar o interesse por trabalhos futuros que visam o uso desses compostos químicos.

Em trabalhos futuros, visamos aplicar o carvão ativado modificado com soluções ácidas, alcalinas e com solvente orgânico em células de energia microbiana, e avaliar sua eficiência como eletrodo e leito fixo nesses dispositivos.

7. Referências Bibliográficas

- Activated Carbon Applications in Everyday Life - Chemviron Carbon. Acesso em 05 de Junho, 2016. Disponível em <http://www.chemvironcarbon.com/en/applications>.
- Bansode, R. R., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M., & Portier, R. J. (2003). Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 90(2), 175-184.
- Boehm, H. P. (1994). "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons." *Carbon* 32(5): 759-769.
- Bruce. L. *Microbial Fuel Cells* (2008). New Jersey: John Wiley e Sons. p.6-27.
- Bruna-Romero, O. (2006). Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos (Dissertação de doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto).
- Castilla, M. C. (2004). Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Espanha.
- Fungaro, D. A., & Borrelly, S. I. (2012). Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, 58(345), 77-83.
- Guilarduci, V. S., de Mesquita, J. P., Martelli, P. B., & de Fátima Gorgulho, H. (2006). Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, 29(6), 1226-1232.
- Guimarães, I. S. (2006). Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía como soluções de HNO_3 e uma investigação sobre o método de Boehm. Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa, PB, 81.
- Huff, M. D., & Lee, J. W. (2015). Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide. *Journal of Environmental Management*, 165, 17-21.

Jankowska, H.; Swiatkowski, A.; Choma, J. (1991). Active carbon, Chichester: Ellis Horwood.

Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activated carbon. Elsevier.

Monser, L., Amor, M. B., & Ksibi, M. (1999). Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon. Chemical Engineering and Processing, 38, 267-271.

Pereira, F. A. V. (2011). Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção. 2011. 166 f (Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Paraná. Curitiba).

Pozzetti, J. D. C., da Assunção Junior, V. G., Batista, A. D., & Kuroda, E. K. (2013). Seleção de carvão ativado pulverizado para pós-tratamento de lixiviado de aterros sanitário. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, 9(11).

Sadaka, S., Sharara, M., Ashworth, A., Keyser, P., Allen, F., & Wright, A. (2014). Characterization of Biochar from Switchgrass Carbonization. Energies, 7(2), 548-567.

Santos, F.A.C., Células de combustível. Acesso em 2016. Disponível em <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium29/21>. 146-196p.

Saran, L. M. (2015). Equilíbrio ácido-base. UNESP. Acesso em 05 de Julho de 2016. Disponível em <http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIASARAN/equilíbrio-acido-base.pdf>.

Silva, R. V. T. O. (2015). Resíduos de coco, acerola e caju para produção de carvão ativado (Dissertação, Mestrado em desenvolvimento de processos ambientais. Universidade Católica de Pernambuco).

Sircar, S., Golden, T. C., & Rao, M. B. (1996). Activated carbon for gas separation and storage. Carbon, 34(1), 1-12.

The American Society of Healthsystem Pharmacists (2004), Charcoal, Activated. Acesso em 2016. Disponível em <http://www.ashp.org>.