HÉLIO WIEBECK

# ADSORVENTE A PARTIR DE FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Associado Fernando Augusto Tavares

São Paulo

1993

DEDALUS - Acervo - EPBC

31200031675

F-1 - 730

Wiebeck, Hélio
Adsorvente a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar: Obtenção e avaliação de desempenho. São Paulo, 1993
1 v. em 151 pp.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Adsorvente - 2. Fuligem de bagaço de cana-de-açúcar I. Universidade de São Paulo Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t

Aos meus pais, irmãos, esposa e filhos e todos àqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

À minha esposa Elenir, eu o ofereço em dobro, pois, ela bem o merece em vários múltiplos mais.

## DEDICATÓRIA À VIDA

Agradeço a vida que me deram
A força que me enviaram
Os momentos vividos
Os amores trazidos
Os amigos conseguidos.

As lembranças permanentes
A felicidade preemente
A ocasião consequente
Coração pulsando violentamente
Domínio da mente nem sempre presente.

Tudo se vai, as coisas se vão
Em um momento só a paixão
Triste lembrança, vaga solidão
Recordações que me devolvem ao passado
O passado vem, devora o presente.

Tudo se vai, as coisas se vão
Comigo nada ficou
Alguém a mim levou
Comigo somente ficou...

A TESE EM MINHA MÃO.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Augusto Tavares, pela orientação, apoio, amizade e convívio, durante todos esses anos e principalmente durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Diretoria da Escola Politécnica da USP, e ao Chefe do Departamento de Engenharia Química desta mesma Escola, Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto, pelas facilidades concebidas.

Ao Prof. Dr. Miguel Falcone, quando Chefe do Departamento de Engenharia Química.

Ao Prof. Dr. Pérsio de Souza Santos, Professor Titular de Química Industrial da EPUSP, pelo incentivo ao ingresso à Pós-Graduação.

À Técnica Valquíria F. Justo pela ajuda nas análises químicas

À Técnica Maria Emília Milaré pela ajuda nas análises químicas.

À Cia. União dos Refinadores, na pessoa da Senhora Maria Madalena Mangue Esquiaveto, pelas amostras concedidas e pelas informações do processo de descoramento de calda de açúcar.

À Divisão de Química (Catálise) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, nas pessoas de: Renata G. Sakamoto e Osório Thomas.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira do Instituto de Química da USP - Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica pelas análises de elementos químicos.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Seção de Radioquímica e Química Analítica - Piracicaba, pela colaboração nas análises de espécies químicas.

À Profa. Dra. Maura Rossi do Instituto de Química da USP, pela cessão de reagentes e pelas idéias nas determinações de cálcio e magnésio.

À Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki, pela cessão de reagentes químicos e pelos incentivos.

Ao Monitor Jaques Akerman, pela confecção dos gráficos.

À Sonia Cristina Lima Romani, pelo auxílio e apoio moral.

À Pérola de Castro Vasconcellos, pelos momentos de distração e descontração nos laboratórios.

Ao Antonio Hortêncio Munhoz Jr. pelo convívio nos laboratórios.

À João Batista Wiebeck, pela confeção dos desenhos.

À Patrícia H.L.S. Matai, pela revisão gráfica e pelas milhares palavras de incentivo e apoio.

À Regina Aparecida do Nascimento pela amizade e trabalho de datilografia.

À Isabel Correia Guedes, companheira de sala; Gil Anderi da Silva, dileto visinho, Francisco Diaz, Sergio Rodrigues, Célio Xavier, Angelo Ferro, companheiros de "café"; Antonio Carlos V. Coelho, Mangolini, Hercílio, Samuel, Liane, Pedro e Gastão, pelo convívio e amizade sinceras.

À todos, Professores, Funcionários e Pós-Graduandos do Bloco 18, Conjunto das Químicas, pela demonstração de amizade e companheirismo na nossa convivência diária.

Às funcionárias, Elisete, Denise e Graça pelas amizades sinceras.

Aos demais Professores, funcionários e amigos do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

Às funcionárias das Bibliotecas, que muito me auxiliaram na pesquisa bibliográfica.

Finalmente, à todos os colegas, amigos e funcionários, que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

À você leitor, desejo que obtenha informações úteis,nessa busca que inicia.

Sinceramente, havendo esquecimento de agradecimentos, não fique no tormento, o Helinho, não é nada perfeito.

do sempre

Helinho

# S U M Á R I O

Lista de Tabelas .....

Lista de Figuras .....

Definições, Siglas e Abreviações .....

Resumo .....

Abstract .....

**INTRODUÇÃO** ..... 1

**1. CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA** ..... 4

1.1. A Indústria da Refinação de Açúcar ..... 4

1.1.1. Refinação de Açúcar Bruto ..... 4

1.1.2. A Natureza da Indústria ..... 4

1.1.3. Etapas do Processo de Refinação de Açúcar Bruto. 5

1.1.4. Progressos na Refinação de Açúcar ..... 8

1.2. Descoloração de Calda de Açúcar ..... 9

1.2.1. Processo TALOFLOC ou FOSFOFLOTAÇÃO ..... 9

1.3. A Cor na Suspensão de Açúcar Bruto e na Calda de Açúcar ..... 10

1.4. Adsorção (Genérica) ..... 13

1.5. Adsorção-Dirigida ao Sistema Adsorvente e Adsorbato do Açúcar ..... 15

1.6. Agentes Descorantes (Adsorventes) ..... 20

1.6.1. Carvão Animal (Carvão de Ossos) ..... 23

1.6.2. Carvão Ativo ..... 27

1.6.2.1. Histórico ..... 27

1.6.2.2. Conceito e Estrutura ..... 29

1.6.2.3. Estrutura Porosa ..... 31

1.6.2.4. Matérias-Primas ..... 33

1.6.2.5. Processos de Ativação ou Produção de Carvão Ativo ..... 34

1.6.2.5.1. Generalidades ..... 34
1.6.2.5.2. Processo Químico ..... 35
1.6.2.5.3. Processo Físico ..... 36
1.6.2.6. Reativação ..... 37
1.6.2.6.1. Reativação Química ..... 37
1.6.2.6.2. Reativação Térmica ..... 38
1.6.2.7. Uso do Carvão Ativo ..... 39
1.6.2.7.1. Generalidades ..... 39
1.6.2.7.2. Aplicações do Carvão Ativo ..... 40
1.6.3. Resina de Troca Iônica ..... 41
1.6.4. Argilas Descorantes ..... 42

**2. CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS** ..... 44
2.1. Materiais ..... 44
2.1.1. Fuligem da Queima de Bagaço de Cana-de-Açúcar .. 44
2.1.2. Terra de Diatomáceas ..... 44
2.1.3. Bentonita ..... 44
2.1.4. Óxido de Cálcio ..... 45
2.1.5. Ácido Fosfórico ..... 45
2.1.6. Fenol ..... 45
2.1.7. Amostra de Fenol ..... 45
2.1.8. Açúcar Bruto ..... 46
2.1.8.1. Açúcar Cristal "Superior" ..... 46
2.1.8.2. Açúcar Cristal "Standard" ..... 46
2.1.9. Calda de Açúcar ..... 46
2.1.10. Carvão Ativo ..... 47
2.1.11. Carvão de Ossos ..... 47
2.2. Preparo do Adsorvente ..... 47
2.2.1. Variáveis no Método de Formulação e Ativação ... 47
2.2.2. Metodologia, Preparação e Ativação do Adsorvente 48
2.3. Avaliação do Desempenho dos Adsorventes Quanto ao Descoramento da Calda de Açúcar ..... 50

2.3.1. Adsorvente em Suspensão ..... 50
2.3.2. Adsorvente como Leito Fixo em uma Coluna de Laboratório (Coluna de Adsorção com Leito Fixo Adsorvente) Adsorvente AH e Carvão de Ossos ..... 51
2.4. Medida de Cor (Cor ICUMSA) ..... 51
2.4.1. Determinação do Brix Refratométrico nas Caldas . 51
2.4.2. Medida de pH das Caldas ..... 51
2.4.3. Medida de Cor das Calcas ..... 52
2.4.4. Porcentagem de Remoção de Cor ..... 53
2.5. Medida da Turbidez nas Caldas ..... 53
2.6. Adsorção de Iodo. Curvas de Adsorção e Isoterma de Freundlich ..... 54
2.6.1. Adsorção de Iodo (Determinação)..... 54
2.6.2. Curvas de Adsorção ..... 54
2.6.3. Isotermas Segundo Freundlich ..... 54
2.6.4. Número de Iodo ..... 55
2.7. Adsorção de Fenol ..... 55
2.8. Caracterização dos Adsorventes ..... 55
2.8.1. Rendimento ..... 56
2.8.2. Teor de Umidade ..... 56
2.8.3. pH ..... 56
2.8.4. Teor de Cinzas ..... 56
2.8.5. Teor de Substâncias Solúveis em Água ..... 57
2.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água ..... 57
2.8.7. Teor de Matéria Volátil ..... 58
2.8.8. Massa Específica Aparente e Massa Específica Aparente Compactada ..... 58
2.8.9. Mufla ..... 58
2.8.10. Espécies Químicas (Elementos Químicos) ..... 59
2.8.11. Porosidade ..... 59

**3. CAPÍTULO 3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS** ..... 60

3.1. Avaliação do Desempenho de Adsorventes quanto ao Descoramento de Calda de Açúcar ..... 60

3.1.1. Pesquisas Iniciais de Descoramento de Calda .... 60

3.1.2. Variação de Composição do Adsorvente e da Temperatura de Ativação ..... 60

3.1.3. Variação do Tempo de Ativação ..... 60

3.1.4. Variação da Temperatura de Ativação ..... 61

3.1.5. Variação da Quantidade de Adsorvente e do Tipo de Adsorvente ..... 61

3.1.6. Obtenção do Adsorvente AH e Estudo do seu Poder Descorante ..... 61

3.1.7. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorventes em Suspensão ..... 61

3.1.8. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorventes como Leito Fixo ..... 62

2.1.9. Descoramento de Calda de Açúcar com o Adsorvente AH Calcinado a 900°C ..... 62

3.1.10. Efeito da Variação do Fluxo de Calda de Açúcar na Coluna de Leito Fixo ..... 62

3.2. Turbidez de Calda de Açúcar ..... 62

3.3. Adsorção de Iodo ..... 62

3.4. Número de Iodo ..... 63

3.5. Curvas de Adsorção ..... 63

3.6. Isotermas de Adsorção Segundo Freundlich ..... 63

3.7. Adsorção de Fenol ..... 63

3.8. Caracterização dos Adsorventes ..... 63

3.8.1. Rendimento ..... 64

3.8.2. Teor de Umidade ..... 64

3.8.3. pH ..... 64

3.8.4. Teor de Cinzas ..... 64
3.8.5. Teor de Substâncias Solúveis em Água ..... 64
3.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água ..... 64
3.8.7. Teor de Matéria Volátil ..... 65
3.8.8. Massa Específica Aparente e Massa Específica Aparente Compactada ..... 65
3.8.9. Espécies Químicas ..... 65
3.8.10. Porosidade ..... 65

**4. CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS** ..... 66
4.1. Avaliação do Desempenho do Adsorvente quanto ao Descoramento de Calda de Açúcar ..... 66
4.1.1. Pesquisas Iniciais de Descoramento de Calda de Açúcar ..... 66
4.1.2. Variação da Composição do Adsorvente e da Temperatura de Ativação ..... 67
4.1.2.1. Verificar a Influência do Teor de Diatomito no Adsorvente no Poder de Descoramento de Calda (Adsorvente em Suspensão por Agitação) ..... 67
4.1.3. Variação do Tempo de Ativação ..... 68
4.1.4. Variação da Temperatura de Ativação ..... 68
4.1.5. Variação da Quantidade e do Tipo de Adsorvente (Adsorvente em Suspensão por Agitação) ..... 69
4.1.6. Obtenção do Adsorvente AH (Adsorvente Final)e Estudo do seu Poder Descorante (Suspensão por Agitação) (Coluna de Leito Fixo) ..... 69
4.1.6.1. Adsorvente AH (Final) como Leito Fixo em uma Coluna ..... 70
4.1.6.2. Adsorvente AH (Final) (Suspensão por Agitação) 70
4.1.7. Ensaios de Descoramento da Calda Utilizando Adsorvente em Suspensão por Agitação ..... 70

4.1.8. Ensaios de Descoramento de Calda Utilizando Adsorvente como Leito Fixo ..... 71
4.1.9. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorvente AH (Final) Queimado a 900°C (Calcinado) ..... 72
4.1.10. Efeito da Variação de Fluxo de Calda na Coluna de Leito Fixo no Descoramento da Calda ..... 72
4.2. Turbidez de Calda de Açúcar ..... 73
4.3. Adsorção de Iodo ..... 74
4.4. Número de Iodo ..... 75
4.5. Curvas de Adsorção ..... 76
4.6. Isotermas Segundo Freundlich ..... 76
4.7. Adsorção de Fenol ..... 76
4.8. Caracterização Inicial dos Adsorventes ..... 77
4.8.1. Rendimento ..... 77
4.8.2. Umidade ..... 77
4.8.3. pH ..... 78
4.8.4. Teor de Cinzas ..... 78
4.8.5. Substâncias Solúveis em Água ..... 78
4.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água ..... 79
4.8.7. Teor de Materiais Voláteis ..... 80
4.8.8. Massa Específica Aparente ..... 80
4.8.9. Espécies Químicas ..... 81
4.8.10. Porosidade ..... 81
4.9. Discussão Complementar do Ítem 4.1.10. Efeito da Variação de Vazão de Calda na Coluna de Leito Fixo no Descoramento da Calda ..... 82

**5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES** ..... 83
5.1. Conclusões Parciais ..... 83
5.2. Conclusões Gerais ..... 88
5.3. Sugestões ..... 89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 90

# LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COLUNA DE ADSORÇÃO COM LEITO FIXO ..... 147

FIGURA 2 - CURVAS DE ADSORÇÃO ..... 148

FIGURA 3 - ISOTERMAS DE FREUNDLICH ..... 149

FIGURA 4 - POROSIDADE - CARVÃO DE OSSOS ..... 150

FIGURA 5 - POROSIDADE - ADSORVENTE DE FULIGEM AH ..... 151

# LISTA DE TABELAS


TABELA I - COMPOSIÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS ..... 110

TABELA II - ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE AMOSTRAS DE CARVÕES DE OSSOS ..... 111

TABELA III - PARÂMETROS REFERENTES À ESTRUTURA MESOPOROSA ..... 112

TABELA IV - PARÂMETROS REFERENTES À ESTRUTURA POROSA DOS CARVÕES ..... 113

TABELA V - COMPARAÇÃO DA SOMA DOS VOLUMES DE MESO E MACROPOROS OBTIDOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO ..... 114

TABELA VI - COMPARAÇÃO DOS VOLUMES DE MESO E MACROPOROS DETERMINADOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO E ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO ($cm^3/g$) ..... 115

TABELA VII - CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES ..... 116

TABELA VIII - PESQUISAS INICIAIS - 1º ESTUDO DE ADSORÇÃO(DESCORAMENTO). MATERIAL:FULIGEM ATIVADA(ADSORVENTE DE FULIGEM). DESCORAMENTO EM SUSPENSÃO DE CALDA DE AÇÚCAR .... 117

TABELA IX - PESQUISAS INICIAIS - 2º ESTUDO DE ADSORÇÃO(DESCORAMENTO). MATERIAL:FULIGEM ATIVADA(ADSORVENTE DE FULIGEM). DESCORAMENTO EM SUSPENSÃO DE CALDA DE AÇÚCAR. TEMPERATURA=80°C. 2,5g DO MATERIAL EM 250ml DE CALDA ..... 118

TABELA X - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g de CALDA. TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 119

TABELA XI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 120

TABELA XII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 121

TABELA XIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 122

TABELA XIV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 123

TABELA XV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C ..... 124

TABELA XVI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 45 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C (ADSORVENTE DE FULIGEM) ..... 125

TABELA XVII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO CARVÃO DE OSSOS COMO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 45 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C (CARVÃO DE OSSOS) .... 126

TABELA XVIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE (ADSORVENTE DE FULIGEM)EM COLUNA DE LEITO FIXO, TEMPERATURA=80°C .. 127

TABELA XIX - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 20 MINUTOS, TEMPERATURA=80°C, GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE 48-100 MESH,3,5g DE ADSORVENTE EM 200ml DE CALDA ..... 128

TABELA XX - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE (SUPORTE), TEMPERATURA DE 80°C ..... 129

TABELA XXI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE DE FULIGEM E TENDO UM SUPORTE.TEMPERATURA=80°C 130

TABELA XXII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA=80°C).... 131

TABELA XXIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA=80°C) ... 132

TABELA XXIV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA=80°C) ... 133

TABELA XXV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA=80°C .... 134

TABELA XXVI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE DE FULIGEM E TENDO UM SUPORTE (ADSORVENTE AH) TEMPERATURA 80°C ..... 135

TABELA XXVII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO POR AGITAÇÃO .. 136

TABELA XXVIII - ESPÉCIES QUÍMICAS - ELEMENTOS (μg/g) .. 137

TABELA XXIX - PODER ADSORVENTE (ADSORÇÃO DE IODO) ... 138

TABELA XXX - IODO ADSORVIDO NO TRATAMENTO COM CARVÃO 139

TABELA XXXI - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO DE OSSOS ..... 140

TABELA XXXII - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO ALEMÃO ..... 141

TABELA XXXIII - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. FULIGEM ..... 142

TABELA XXXIV - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO DE FULIGEM ..... 143

TABELA XXXV - NÚMERO DE IODO ..... 144

TABELA XXXVI - ADSORÇÃO DE FENOL ..... 145

TABELA XXXVII - PROPRIEDADES DE CARVÕES ATIVOS E APLICAÇÕES ..... 146

# DEFINIÇÕES, SIGLAS E ABREVIAÇÕES

As definições, siglas e abreviações são relacionadas a seguir para uma melhor compreensão deste trabalho.

Açúcar:- Sólido cristalino orgânico, constituído basicamente por cristais de sacarose, envolvidos, ou não, por película de mel de alta ou baixa pureza.

Açúcar Bruto:- É o açúcar que sai da Usina de Açúcar e chega às refinarias de açúcar. A suspensão aquosa deste açúcar contém: alguns materiais sólidos insolúveis tais como bagacilho, areia, argila, quantidades apreciáveis de materiais coloidais como gomas, pectinas e outros colóides verdadeiros provindos da matéria-prima vegetal.

Açúcar Refinado:- O açúcar refinado é aquele que possue menos corantes, materiais sólidos insolúveis, gomas, cinzas do que o açúcar cristal granulado que o originou.

Adsorvente Carbonáceo:- No presente trabalho, também teve a denominação de: carvão, carvão ativo e adsorvente.

Adsorvente de Fuligem:- Também teve a denominação de adsorvente, carvão e carvão ativo.

Área Específica:- É definida como a área da superfície externa da partícula referida à unidade de massa.

Argila:- Argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (como: calcita, gibsita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

Bagaço:- Resíduo da cana após a moagem em um terno ou em um conjunto de ternos. Os bagaços são chamados sucessivamente por bagaço do 1º terno, 2º terno, etc. O bagaço do último terno também é chamado de bagaço final ou simplesmente bagaço.

Brix:- Porcentagem em massa de sólidos solúveis contida em uma solução de sacarose quimicamente pura.

Brix Refratométrico:- Unidade da escala de um refratômetro que, através do índice de refração da luz, expressa a porcentagem em massa dos sólidos dissolvidos em uma solução açucarada a 20°C (no presente trabalho só foi utilizada a escala refratométrica nas determinações de Brix).

Calcinação:- Operação de laboratório ou industrial em que um sólido é aquecido a uma temperatura específica com ou sem a presença de ar quente circulante (no presente trabalho essa temperatura foi também denominada de queima e/ou de ativação).

Calda de Açúcar:- É a suspensão de açúcar após ter sido clarificada e filtrada, isenta de grande parte de impurezas e parte da coloração; é o filtrado do processo de clarificação que irá sofrer posteriormente a descoloração.

Calda Inicial ou Original:- É a calda antes de sofrer o tratamento em questão.

Cana-de-Açúcar:- Matéria-prima entregue na indústria, constituída por colmos de cana limpa e matéria estranha (palhas, terra, etc.). Gramínea do gênero saccharum officinarum L., saccharum spontaneum L., saccharum sinensis roxburgo, saccharum robustum jeswiet ou seus híbridos.

Carvão Alemão:- Aktivokhle pulver (charcoal activated pure powder) Riedel - de Haën AG Seelze Hannover.

Cinzas:- Resíduo mineral remanescente após incineração da amostra.

Clarificação:- É o processo pelo qual grande parte das impurezas em suspensão são eliminadas, produzindo dessa forma uma calda límpida. Parte dessas impurezas são coloidais, portanto, no processo de clarificação ocorre a eliminação de boa parte da cor presente na suspensão de açúcar bruto.

Colóides:- Os materiais que podem ser dispersos em fluidos, formando "dispersões ou soluções coloidais" são chamados colóides. Colóides são sistemas dispersos contendo partículas no intervalo de $10^{-3}$-$10^{-1}$ μm.

Coluna de Leito Fixo:- (Coluna de adsorção), na Indústria de Refinação de Açúcar, é denominada de filtros.

Descoloração:- (Ou descoramento), é a etapa da refinaria que envolve a retirada da cor residual da calda que provém da filtração. Os materiais usados na retirada de cor são: carvões, resinas trocadoras de íons e algumas argilas.

ICUMSA:- International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.

Processo:- Define-se como processo a série de operações sucessivas de engenharia realizada na indústria, interligadas por meio de relações de causa-efeito, destinadas a converter matérias-primas em produtos acabados, de maior valor econômico, destinados ao consumo humano ou industrial.

Suspensão de Açúcar Bruto:- É o nome industrialmente usado para a solução aquosa colorida de açúcar bruto, contendo todas as impurezas dissolvidas e/ou em suspensão.

T% 420nm:- Transmitância % a 420nm.

U.I.:- Unidade Internacional de Medida de Cor ICUMSA.

U.N.:- Unidade Nefelométrica de Medida de Turbidez.

# RESUMO


## ADSORVENTE A PARTIR DE FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

O trabalho apresenta a fuligem proveniente de queima de bagaço de cana-de-açúcar como um adsorvente e como matéria-prima alternativa na produção de adsorvente descorante.

Atualmente, todas as Indústrias Açucareiras, várias Refinarias de açúcar e algumas Indústrias utilizam o bagaço de cana-de-açúcar como combustível de caldeira. Originando, nessa queima, uma quantidade razoável de um resíduo sólido, que é a fuligem.

Foi obtido em escala de laboratório, uma fuligem suportada em uma matriz inorgânica de diatomito, bentonita e ácido fosfórico. O sólido obtido foi ativado termicamente.

Adsorventes foram caracterizados por: rendimento, pH,massa específica, composição química elementar, porosidade e teor de umidade, cinzas, solúveis, insolúveis, voláteis.

Foi também realizada uma avaliação de desempenho do adsorvente, por batelada (dispersão) e por processo contínuo (coluna).

Os resultados mostram que é viável a obtenção de um adsorvente de fuligem. Sendo o mesmo, similar ao carvão de ossos, em trabalhos de descoloramento de caldas de açúcar. A fuligem também apresenta um excelente poder de adsorção para fenol.

# ABSTRACT

## FLY-ASH ADSORBENT FROM SUGAR CANE BAGASSE: PREPARATION AND PERFORMANCE EVALUATION

The work presents the fly ash from sugar cane bagasse **burning** as an adsorbent and alternative material to the production of colour-materials adsorbent.

Nowadays, all the sugar industries, many sugar refineries and some other industries use the sugar cane bagasse as a boiler fuel. From this burning an available amount of solid waste, called fly ash as produced.

We obtained in laboratory scale, fly-ash supported in a diatomite, bentonite and phosphoric acid inorganic matrix. The solid obtained, was thermal activated.

Adsorbents were characterised by: yield; pH; specific weight density; chemical elementar composition; porosity; humidity; ash; solubles, insolubles and volatiles content.

It was also carried out on adsorbent performance evaluation by batch (dispersion) and continuous (column) processes.

The results showed that it is possible to obtain a fly-ash adsorbent which works as similar as bone-chair,in discolouring sugar liquors. Fly-ash is also an excellent adsorbent for phenol.

# INTRODUÇÃO

A Indústria de Refinação de Açúcar Bruto tem como objetivo principal, aumentar o teor de sacarose, diminuir o teor de sais inorgânicos e também o teor de constituintes que dão cor ao açúcar (descoloração).

A Indústria Açucareira,principalmente na produção de açúcar refinado tem na etapa de descoloração uma das mais complexas e delicadas etapas, pois, a sua realização com eficiência leva à produção de um açúcar com muito menos cor, e muitas vezes, essa superioridade pode ser distinguida até sem o uso de aparelhos analíticos.

Tradicionalmente, no Brasil, as refinarias de açúcar têm usado carvões de ossos ou carvão vegetal ativado como adsorventes na descoloração da calda de açúcar. Os dois tipos são regenerados termicamente. O carvão de ossos tem uma afinidade especial para corantes aniônicos porque ele é composto largamente por hidroxiapatita que adquire uma carga positiva por adsorção de íon cálcio. Grande parte das moléculas das substâncias corantes são compostas de fragmentos de carboidratos repolimerizados e por esta razão o corante é fortemente hidratado e extremamente solúvel na água. Além disso, quase todo corante do açúcar é aniônico.

As principais refinarias de açúcar no Brasil usam o processo de fosfoflotação para simultânea descoloração e clarificação. Este processo consiste em precipitar substâncias corantes e outras substâncias aniônicas de alta massa molecular da suspensão de açúcar bruto.

De acordo com o processamento que a calda vai recebendo na refinaria, ocorre um descoramento, que pode ser exemplificado:

| | | |
|---|---|---|
| CALDA INICIAL (COR ICUMSA 300 U.I) | FLOTAÇÃO FILTRAÇÃO (DESCORAMENTO DE 58%) | COR ICUMSA 125 U.I |
| CALDA FILTRADA (125 U.I) | COLUNA DE ADSORÇÃO COM CARVÃO DE OSSOS (DESCORAMENTO DE 64%) | COR ICUMSA 45 U.I |
| CALDA TRATADA COM CARVÃO DE OSSOS(45 U.I) | COLUNA DE ADSORÇÃO RESINA DE TROCA (DESCORAMENTO DE 44%) | COR ICUMSA 25 U.I |

Algumas refinarias utilizam um tratamento posterior com carvão ativo vegetal, quando da produção de açúcar líquido (sacarose de alta pureza, dissolvida em água).

O objetivo principal desse trabalho é o estudo do reaproveitamento da fuligem proveniente da queima de bagaço como um material adsorvente e/ou matéria-prima alternativa na produção de um adsorvente descorante. É também uma contribuição para um processo alternativo e/ou auxiliar de descoloração das suspensões de açúcar bruto.

Atualmente, todas as Indústrias Açúcareiras e Alcooleiras, várias Refinarias e algumas Indústrias, utilizam o bagaço de cana-de-açúcar como combustível de caldeira, originando nessa queima, uma quantidade razoável de um resíduo sólido, que é a fuligem. A mesma é utilizada como fertilizante de solos de imensas plantações, mais para resolver um problema de descarte do resíduo sólido do que uma forma altamente eficaz de adição de materiais úteis para o solo.

O trabalho não só apresenta condições para obtenção do adsorvente de fuligem mas também resultados de descoramento de calda de açúcar, bem como adsorção de iodo e de fenol, apresentando também uma caracterização bastante detalhada dos adsorventes utilizados nos diversos ensaios.

O adsorvente foi obtido a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar sobre matriz inorgânica, diatomito, bentonita e ácido fosfórico e levado à mufla para sofrer uma ativação térmica.

Foi efetuada uma caracterização dos adsorbentes, tais como, rendimento, umidade, pH, cinza, solúveis, insolúveis, voláteis, massa específica e porosidade.

Foram utilizados como referências, um carvão de ossos e um carvão ativo comercial.

Os adsorventes foram utilizados em ensaios de descoramento e calda de açúcar bruto bem como foram determinadas as capacidades de adsorção em relação ao iodo e ao fenol.

O objetivo é também despertar interesse no estudo de outras aplicações mais nobres para a fuligem do que o uso como fertilizante.

# CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

## 1.1. A Indústria da Refinação de Açúcar

### 1.1.1. Refinação de Açúcar Bruto

A refinação de açúcar bruto tem como meta principal, eliminar cinzas (sais inorgânicos) e materiais corantes aumentando assim o teor em sacarose e diminuindo a sua cor.(COUTINHO, 1975) evidencia a superioridade dos açúcares refinados. (OÑA, 1979) comenta que um nível elevado de cinzas no açúcar bruto dificulta muito o processo de refinação.

De acordo com CARPENTER (1975), a cor é o componente chave na refinação de açúcar. De acordo com AOKI (1987), na linguagem açucareira mundial por "açúcar bruto" entende-se o produto obtido nas usinas agro-açucareiras, clarificado através de simples defecação (caleação, aquecimento e sedimentação), tem cor escura. O "açúcar branco" é o açúcar obtido nas usinas por processos mais elaborados de clarificação (sulfitação, carbonatação, fosfatação). Apresenta aspecto mais claro.

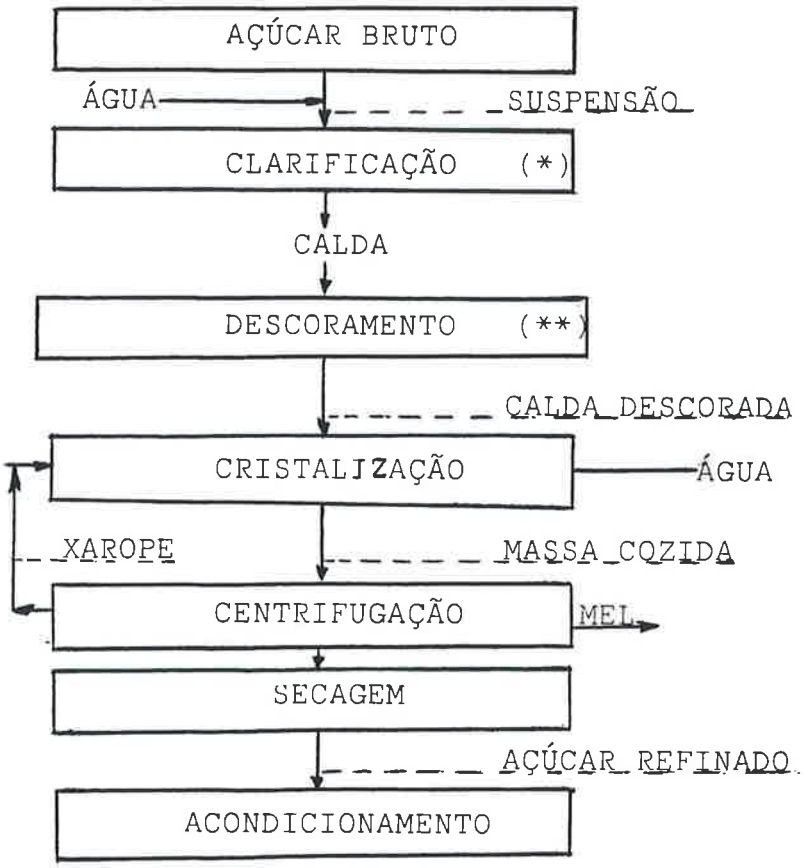
As refinarias do sudeste brasileiro, principalmente as do Estado de São Paulo vivem um momento muito favorável,pois, processam praticamente só açúcares do tipo cristal especial (MATAI, 1992).

### 1.1.2. A Natureza da Indústria

O processo global de refinação pode ser dividido em seis ou sete etapas aparentemente simples mas, que na prática, são altamente complexas. De acordo com CHEN (1985), a tecnologia e o controle do processo envolvem inúmeros detalhes.

### 1.1.3. Etapas do Processo de Refinação de Açúcar Bruto

O fluxograma mostrado a seguir apresenta o processo global de refino de açúcar bruto, JENKINS, 1966; MEADE, 1963; VIEIRA, 1962, afirmam que a nível de refinarias brasileiras a etapa de afinação não é realizada rotineiramente devido a boa qualidade dos açúcares brutos processados.




(*) Separação do material disperso coloidal e do material suspenso.

(**) Remoção: corantes e íons (cinzas)

O processo de refino de açúcar bruto envolve um grande número de operações ou etapas com o objetivo de eliminar as impurezas contidas no açúcar e obter um açúcar refinado de alta qualidade ou seja: baixa cor, baixo teor de cinzas, ausência de açúcares invertidos, baixa umidade e alto POL (GUEDES, 1983; TAVARES, 1984 e MELO, 1989). Estas etapas são detalhadas a seguir.

1. Dissolução:- o açúcar cristal é dissolvido com água aquecida até uma concentração de aproximadamente 70% de sólidos.
2. Clarificação:- a calda é tratada com agentes flotantes e clarificantes.
3. Auto Filtros:- eliminação de material em suspensão por meio de filtragem. Ex.: resíduos de bagacilho que passaram pela clarificação.
4. Filtros de Carvão Animal:- descoloração da calda por adsorção.
5. Colunas de Resinas Iônicas:- última etapa de descoloração e retirada de sais incrustantes da calda. A partir desta etapa a calda refinada seguirá para a fase de recristalização, podendo também seguir para os setores de produção de açúcares líquidos:

a) Xarope de Açúcar Simples:- a calda proveniente das resinas, é diluída e pasteurizada sendo utilizado por Indústrias Alimentícias, Farmacêuticas, etc.

b) Xarope de Açúcar Invertido:- a calda proveniente das resinas sofre um processo de concentração e inversão ácida gerando um produto consumido por Indústrias Alimentícias,Químicas, etc.

6. Pré-Concentração:- a calda é aquecida e concentrada.
7. Evaporação:- a calda é concentrada até atingir o ponto de cristalização.
8. Cristalização:- a calda sofre um processo de agitação nas "batedeiras" e se transforma em açúcar sólido.
9. Secagem e Resfriamento:- através de correntes de ar remove-se a umidade e o calor do açúcar.
10. Peneiramento:- o açúcar é peneirado de modo a serem retirados os grumos e partículas maiores.
11. Empacotamento:- o açúcar é embalado em máquinas automáticas e semi-automáticas

Dentre as diversas etapas existentes no processo de refinação, uma das mais importantes é a etapa da"clarificação". A suspensão de açúcar bruto do tanque de dissolução contém: alguns materiais sólidos insolúveis tais como bagacilho, argila, areia e quantidades apreciáveis de materiais coloidais como gomas, pectinas e outros colóides verdadeiros, provindos da matéria-prima (vegetal) ou que se formam no processo posterior de fabricação e não foram extraídos na cristalização, na usina, quando da fabricação de açúcar bruto (CUMMINS, 1942a e MEAD, 1977).

A etapa de clarificação tem como finalidade, quase que específica, remover as impurezas coloidais que em grande parte, são responsáveis pela cor presente no açúcar bruto ou afinado, mas também impurezas não coloidais e em solução verdadeira. Essas são as razões pelas quais tem havido um aumento no interesse de métodos químicos no processo de clarificação, seja por fosfatação ou carbonatação (CUMMINS, 1942a).

Os clarificantes químicos mais usados são: o ácido fosfórico com hidróxido de cálcio e o gás (anidrido) carbônico com hidróxido de cálcio, todos em meio aquoso (BENNETT, 1974; HIRSCHLER, 1947 e VIEIRA, 1982).

A clarificação por fosfatação é o processo mais usado no Brasil. Detalhes do processo de clarificação por fosfatação são encontrados nas referências bibliográficas: (BROW, 1942 e 1963b; CUMMINS, 1942b; HALVORSEN, 1946; HONIG, 1969; HUMFELD, 1968; JOHNS-MANVILLE, 1939; JOHN, 1968; KNOWLES, 1942; RUTH, 1942).

A etapa de descoramento é também muito importantíssima, pois, é nela onde irá ocorrer uma diminuição bastante signifi

cativa da cor do açúcar chegando em alguns casos, redução de cor, superior a 80% em relação a cor inicial no processo de descoramento.

### 1.1.4. Progressos na Refinação de Açúcar

De acordo com BENNETT (1982), a nível mundial, a polarização dos açúcares brutos tem aumentado mais de 5 graus nos últimos 100 anos. Isto está associado com melhoras nos processos de fabricação.(LOPEZ-ONA, 1983), cita que, no mercado mundial, são pagos, aos produtores, incentivos pelos açúcares brutos que tenham as polarizações mais altas.

Nas últimas três décadas muitas inovações foram introduzidas: (a) CHEN (1985) cita o manuseio e transporte a granel do açúcar bruto das usinas para as refinarias. (b) MITCHELL; SMITH (1988) e PAYNE (1988) destacam a introdução dos açúcares brutos VHP (very high polarization). (c) automação nos processos industriais. (d) SARANIN (1972) aponta a mudança da clarificação simples (mecânica) para clarificação química utilizando fosfatação ou carbonatação. (e) BENNETT (1974a) e CHEN (1985) indicam o incremento do processo de descoramento pelo uso de carvões ativados granulares e resinas trocadoras de íons e a precipitação de corantes pelo uso de tensoativos catiônicos e sais quaternários de amônio. (f) CHEN (1985),cita a exigência sempre crescente quanto aos padrões de qualidade. (g) GRAFTON (1983) e HOEKSTRA (1983) destacam que um fato novo que tem crescido em importância é a utilização de computadores nos controles de processo. (h) AITKEN et al (1980) e TSCHERSICH (1980) apresentam trabalhos sobre normas que vêm sendo estabelecidas nas refinarias referentes ao controle ambiental.

## 1.2. Descoloração de Calda de Açúcar

Como comentado anteriormente, a função chave da refinação de açúcar é produzir açúcar refinado com baixíssima cor e turbidez. A medida de cor e turbidez em cada uma das etapas do processo de refinação é uma forma de controle na otimização do processo.

Os processos de descoloração realmente removem mais que a cor, porque os corantes interagem com as substâncias precursoras coloridas, materiais coloidais e constituintes inorgânicos tal que eles são retirados com a cor. Descolorações, tipo branqueamento, com agentes oxidantes tais como peróxidos e hipocloritos permanentemente destróem a cor e o próprio corante. É economicamente impossível, na prática, projetar um sistema único para descorar todos os tipos de corantes (FERRO, 1992).

### 1.2.1. Processo TALOFLOC ou FOSFOFLOTAÇÃO

O processo TALOFLOC descolore e clarifica simultaneamente, sendo desenvolvido nos laboratórios de pesquisas da TATE & LYLE LTD.

BENNETT (1965), registrou que substâncias corantes e outras impurezas aniônicas de alta massa molecular poderiam ser precipitadas da suspensão de açúcar bruto adicionando tensoativos catiônicos como o cloreto de dimetildialquilamônio, onde as alquilas de 16 e 18 carbonos são derivadas do sebo. O material corante é precipitado na forma de pequeníssimas partículas e as mesmas são incorporadas em flocos maiores de fosfato de cálcio pela adição de ácido fosfórico e cal hidratada. O sistema floculado é aerado num aerador centrífugo, nes-

ta fase existe grande destruição dos flocos. O sistema é então refloculado usando-se um auxiliar de floculação (floculação secundária), denominado TALOFLOTE (copolímero do ácido acrílico-acrilamidda); após, faz-se a flotação dos flocos e separação da calda. Por fim executa-se uma filtração,utilizando do auxiliar de filtração, geralmente "diatomito" ou"perlita". Este processo de descoloração e clarificação foi denominado de processo TALOFLOC.

Os refloculantes poliméricos são na maioria poliacrilamidas. CHEN (1985), avaliou diversos floculantes na refinaria, em caldas dissolvidas e registrou que todos são aniônicos.

BENNETT (1965), explicou a floculação em duas etapas:floculação primária, causada por precipitação "in situ" de um precipitado e floculação secundária causada por envolvimento numa cadeia polimérica bastante grande. A massa molecular de um floculante está entre 1-10 milhões. Não existe floculante universal. A escolha do floculante está relacionado com a qualidade do açúcar (BARTON, 1978; ROUSSE, 1990). Em 1985,a Akzo Chimie America, desenvolveu um processo semelhante ao TALOFLOC, utilizando um polímero microporoso. Tal processo é conhecido como processo SURE (FRANK, 1987).

## 1.3. A Cor na Suspensão de Açúcar Bruto e na Calda de Açúcar

De todas as diferenças entre açúcar bruto e refinado, a cor é a única propriedade óbvia e pode ser facilmente mensurada.

A cor da suspensão de açúcar muitas vezes é descrita como variando de quase sem cor (hialina), passando pelo âmbar, marron-claro, marron-escuro e quase preto.

A cor presente no açúcar pode ser decorrente da própria cana de açúcar devido a pigmentos naturais como a clorofila, carotenóides e antocianinas. No entanto, a maior porcentagem de cor é decorrente da degradação do açúcar durante o processamento com a formação de material colorido tipo caramelo, resultante da quebra térmica da sacarose; tipo melanoidina, resultante da reação de aminoácidos com açúcares redutores (reação de Maillard); por reação entre polifenóis e ferro e por reações enzimáticas (CLARKE, 1985, 1987; HONIG, 1953;JENKINS, 1966; LIGGETT, 1954; MEAD, 1977).

Cada tipo pode consistir de uma mistura altamente complexa de compostos. Isto pode justificar o fato de que não há absorção máxima na região do visível. A curva de absorção representa o somatório do efeito óptico de um grande número de compostos.

Um número apreciável de corantes do açúcar é acidífero.O grupo funcional desses corantes variam em acidez. Numa solução de pH baixo, a maior parte dos corantes acidíferos estão na forma não ionizada. Quando estes grupos reagem com uma base, os corantes são ionizados dando várias espécies aniônicas. A intensidade de acidez dos grupos funcionais de vários corantes pode ser diferenciada com bases nas diferentes intensidades (CHOV, 1972). A natureza acidífera dos corantes pode explicar o efeito de indicador de pH dos corantes do açúcar. Corantes do açúcar podem ser sensíveis ao pH com absorção aumentando quando o pH aumenta (RUBIO, 1980).

A sensibilidade dos corantes varia de modo significativo conforme sua natureza. Corantes com baixa massa molecular, tipo flavonóides, são altamente afetados pela ionização do grupo acidífero por causa do baixo grau de conjugação e, portan-

to, são altamente sensíveis ao pH. Corantes com alta massa molecular, tipo melanóidina, são menos sensíveis ao pH. Isto deve-se à uma mudança no estado iônico do grupo acidífero, tendo um pequeno efeito sobre os grupos cromofóricos e auxocrômicos altamente conjugados.

Os tipos de corantes do açúcar podem ser classificados como:

1. Corante Iônico/Aromático:- este grupo tem um grupo funcional iônico e uma estrutura básica aromática como parte da estrutura molecular.
2. Corante Não Iônico/Aromático:- não há grupo iônico presente. Na natureza, geralmente o tipo não iônico é aromático.
3. Corante Iônico/Não Aromático:- este tipo de corante contém grupos funcionais iônicos com estrutura molecular alifática, provavelmente com ligações duplas conjugadas.
4. Corante Não Iônico/Não Aromático:- este grupo constitui uma pequena população de corantes.

Em 1971 na reunião da ISSCT - International Society of Sugar Cane Technologist's, FARBER e CARPENTER, reportaram a identificação de vários pigmentos vegetais que existem no açúcar bruto e refinado. Após a reunião o trabalho teve continuidade. Foram apresentados 21 constituintes identificados.

É importante considerar os tipos de compostos encontrados; todos contendo anel na estrutura. A estrutura mais simples é o ácido quínico. Ácido vanílico; vanilina; ácido 3,4 - dihidroxibenzóico; 3,4-dihidroxibenzaldeído; ácido p-hidroxibenzóico; p-hidroxibenzaldeído; ácido siríngico; ácido p-cumárico; ácido cafeico; ácido ferúlico; ácido sinápico; ácido clorogênico; coniferina; cumarin; umbeliferona; esculin; canferol; quercetina; turina são alguns dos constituintes identificados.

## 1.4. Adsorção (Genérica)

Átomos e moléculas encontram-se todos agrupados por forças coesivas em um sólido, e essa coesão varia de forte nas ligações da valência até relativamente fraca nas forças de atração de Van der Waals.

Moléculas no interior dos sólidos estão completamente cercadas, consequentemente suas forças atrativas satisfazem toda a sua vizinhança. As forças atrativas não cessam abruptamente na superfície. Essas atrações extendem para fora do sólido e podem capturar moléculas imersas em fluido, o fenômeno é conhecido como adsorção. Os termos adsorvente e adsorbato, descrevem o sólido e suas moléculas capturadas (HASSLER, 1974). Mas as forças radiais da superfície sólida não agem sozinhas, existem forças radiais das moléculas do fluído e as atrações combinadas resultam na afinidade de adsorção. Se as substâncias tiverem grande afinidade serão adsorvidas preferencialmente do que aquelas com menor afinidade, se outras forças não causarem interferências. Outras propriedades tais como condensabilidade de vapor ou solubilidade do soluto podem às vezes aumentar uma adsorção e diminuir outra (HASSLER, 1974; RAY, 1947).

Adsorção é tido como um fenômeno de superfície, e isto é bom para entender todo o significado do conceito. A superfície não é só o exterior do sólido em questão mas é realmente a fronteira, porque onde a massa de um corpo termina, a massa do outro começa. Consideremos um sólido imerso em um líquido, onde, a superfície da face sólida tem correspondência com a superfície do líquido; a região englobada por essas duas superfícies é a interface. É nessa região interfacial que ocorre adsorção. Temos então que: a superfície sólida é

somente uma parte da região interfacial, as massas de ambos os lados da interface participam. A afinidade de adsorção, a qual puxa as moléculas para a interface pode ser aumentada ou diminuída por forças do outro lado da interface. Por exemplo: o poder de dissolução de um solvente, será arrastar moléculas da superfície e teremos um forte arraste daquelas que forem mais solúveis (HASSLER, 1974).

A superfície relacionada não é só a superfície externa, mas também a superfície interna das paredes dos poros do sólido. Na adsorção, a substância adsorvida é retida pelo adsorvente e, no caso de gases e vapores ocorre como uma liquefação na superfície dos poros, o que permite a adsorção de grandes quantidades. As moléculas a serem retidas pelo adsorvente alcançam a sua superfície de diversas e variadas maneiras, bastante complexas. Sob condições estáticas, isto toma lugar por meio de difusão normal, devido a um gradiente de concentração. Sob condições dinâmicas, devem ser considerados também fluxos de convecção, podendo haver regime laminar ou turbulento (SMISEK, 1970). Quando as moléculas alcançam a superfície externa do adsorvente, elas podem penetrar na sua superfície interna de diferentes maneiras: difusão nos poros; difusão superficial (imigração); por fluxo viscoso na fase adsorvida, através da transferência do adsorbato condensado em capilares, ou pela ação de forças capilares (SMISEK, 1970).

Como vimos anteriormente, em geral, a natureza química das moléculas adsorvidas permanece a mesma no processo de adsorção física ou de Van der Waals. Pode-se ter também adsorção química, onde são trocados ou compartilhados elétrons entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, ocorrendo uma reação química. A ligação formada entre o adsorbato e o adsorvente é mais forte do que a que ocorre na adsorção física. A

principal diferença que reside entre os dois tipos de adsorção é a grandeza do calor de adsorção liberado durante a interação do adsorbato-adsorvente. Na adsorção física de gases, o calor de adsorção é usualmente da mesma ordem de grandeza dos seus calores de condensação, ou seja, ordem de algumas Kcal/mol. Na adsorção química o calor de adsorção é usualmente maior e é comparável com as energias das ligações químicas, sendo da ordem de $10^4$ a $10^5$ cal/mol. HASSLER, 1974; SMISEK, 1970; SMITH, 1964; ABE, 1979 e 1979c, observou que em alguns experimentos, a adsorção do soluto pelo carvão ativo aumentava conforme aumentava a polaridade do solvente empregado. ABE, 1979b e 1980b, faz estudo da adsorção por carvão ativo relacionando volume da fase de adsorção, efeito do complexo oxigenado na superfície do carvão ativo. Comenta também a inportância da energia coesiva envolvida para promover compatibilidade na adsorção. BARRER, 1965, concluiu que o transporte na superfície pode ser interpretado em termos de coeficiente de difusão superficial o qual é função da temperatura, e para filmes densos, da quantidade do adsorbato. O fluxo na siperfície pode ser relacionado com propriedades de adsorção de gases em difusão e pode dar também informações sobre estrutura de poros.

## 1.5. Adsorção-Dirigida ao Sistema Adsorvente e Adsorbato do Açúcar

O mecanismo do tratamento pelo adsorvente deve ser acompanhado por diversos processos. É necessário que o adsorvente e a calda tenham contato íntimo por algum tempo. O exato mecanismo de remoção de impurezas não é realmente conhecido, entretanto, várias explicações possíveis têm sido divulgadas.

Corante do açúcar é realmente uma mistura de vários e diferentes componentes, cada um com um potencial diferente de adsorção, assim um tratamento teórico do sistema é complexo envolvendo a soma de um grande número de adsorções individuais, a solução prática para a teoria da adsorção ainda não foi alcançada. Há alguma seletividade ou separação de grande número de corantes, mas a similaridade de sua resposta às medidas de cor diferenciam tão pouco entre eles, que a separação entre corantes é difícil de se perceber(CHOU,1985 e MEAD,1977).

O conceito teórico que tem provado sua aplicação na prática é a idéia do tempo de contato. Tem se observado que a quantidade de descoração é muito dependente do tempo, valendo para qualquer calda a ser descorada. Predizer tempo de contato é muito difícil. Em geral, adsorventes contendo partículas finas requerem menores tempos de contato (CHOU, 1985 e MEAD, 1977).

O conceito de profundidade de leito crítico - a região onde a adsorção ocorre - é em alguns casos achado útil em descrever adsorção de um único componente, não é usado na descoloração do açúcar, provavelmente porque o corante do açúcar é um multicomponente (CHOU, 1985 e MEAD, 1977).

A velocidade de difusão pode ser descrita por apropriados coeficientes de transferência de massa e em alguns exemplos, pelo menos, eles evidenciam que a resistência à difusão na fase líquida pode ser um fator de controle. O conceito de uma velocidade de controle pode ser usado para descrever um grande número de processos, mas na descoloração do açúcar com muitos componentes e outras variáveis, tem aplicação limitada. A etapa limitante da adsorção é a difusão dos corantes do açúcar aos sítios de adsorção através dos poros das partículas adsorventes.

A remoção de corantes da suspensão de açúcar bruto segue um ou a combinação de três mecanismos: (1) adsorção através de ligações hidrofóbicas, como por exemplo, corantes aromáticos removidos por carvão; (2) troca iônica através de grupo funcional iônico, por exemplo, corantes iônicos removidos por resina de troca iônica; (3) precipitação seguida de oclusão e/ou adsorção via forças de Van der Waals. Estas podem ser resumidas como: (a) troca iônica: corantes acidíferos retidos por resina numa forma aniônica; (b) adsorção: ligações hidrofóbicas (aromáticas/interação aromática); (c) precipitação: formam complexos com substâncias orgânicas tais como sais quaternários de amônio/cátions inorgânicos, tais como $Ca^{2+}$; (d) absorção: captura dentro do cristal/adsorvente poroso;(e) combinação dos ítens acima (CHOU, 1985).

BLOWSKI, 1926, relacionou vários fatores que influenciam a ação descorante do carvão na calda.

1. Tempo de Contato:- Para carvão ativo (suspensão por agitação, 40% de carvão em peso em relação ao volume de calda, 80°C). Foi observado que a adsorção de corantes é bastante rápida, o equilíbrio é obtido em aproximadamente 15 minutos e após 1 hora não se observa mais variação de cor.

2. Efeito da Temperatura:- Temperaturas entre 40°C e 100°C,observou-se remoção de cor aparentemente proporcional à temperatura.

3. Efeito da Concentração da Calda (BRIX):- Concentração da calda, variando de 10°BRIX a 60°BRIX, quantidade de licor igual a $100cm^3$ (quantidade de carvão sendo de 2 ou 4% em peso em relação ao volume da calda); aquecido por 1 hora a 100°C. Foi evidenciado um maior grau de descoramento em solução diluída do que em solução concentrada. A maior taxa

xa de diminuição de cor foi mais pronunciada abaixo de 35°BRIX.

4. Efeito da Variação da Quantidade de Carbono:- Realizado experimento, variando de 0,5 a 10% em peso, em relação à matéria seca. No experimento realizado, observou-se um aumento razoavel de remoção de corante relacionado ao aumento da quantidade de carvão empregado.

5. Efeito do pH da Calda:- Foi confirmado que geralmente o aumento da acidez da calda resulta num aumento da descoloração pelo carvão.

6. Efeito da Quantidade e Qualidade de Corante na Calda

(a) Açúcar Bruto Lavado - possui uma quantidade muito grande de corantes, nesse caso tem se um alto descoloramento. Com 2% de carvão (relação peso/volume de calda), obteve-se uma remoção de cor igual a 90% (corantes provenientes da cana-de-açúcar).

(b) Xarope Cristalizado - o descoramento é mais difícil (possui também, compostos coloridos provenientes de processos de evaporações ou seja concentrações do caldo de cana).

(c) Açúcar Refundido Cristalizado - é um produto com grande quantidade de corantes (alguns são produzidos por aquecimento). Por causa da imensa quantidade de material corante e levando-se também em conta a qualidade dos mesmos a remoção de cor é dificultada e não se chega à exaustão como nos casos anteriores.

Resumindo: a maior parte dos materiais corantes do açúcar lavado forma um sistema coloidal, sendo muito fácil removê-los com uma pequena percentagem de carvão. Os corantes residuais,

necessitam de uma quantidade bem maior de carvão, pois, são bem mais difíceis de serem removidos.

Uma calda com pouquíssimo material corante teria uma remoção de cor muito baixa quando tratada com carvão. Segundo SILBERSTEIN, 1972, a descoloração da calda de açúcar por carvão de ossos é aparentado em princípio a muitos processos onde a difusão toma parte, como por exemplo, reações catalíticas heterogêneas e em operações de exclusão de íons. As variações que ocorrem em tais processos, quando aplicadas ao sistema sob estudo, podem ocorrer em três etapas: (1) difusão na fase fluida externa, em que os corantes difundem-se do meio do fluido para a superfície mais externa da partícula sólida; (2) difusão na fase fluida intrapartículas, em que os corantes difundem-se através dos poros das partículas segundo um ponto sobre a superfície do sólido onde a adsorção pode ocorrer; (3) adsorção, em que o corante é preso à superfície, isto é por forças atrativas intermoleculares do tipo de Van der Waals. A velocidade global do processo dependerá das velocidades dessas etapas e será controlada pela etapa mais lenta.

Foram observadas diferentes taxas de descoloração para diferentes caldas, mas, segundo SILBERSTEIN, seu modelo não pode ser justificado através de qualquer dos modelos convencionais de transferência de massa. O tempo requerido para um ótimo descoramento, varia de segundos para o carvão novo em pó altamente ativo, para algumas horas para um velho carvão de ossos quase inativo. O adsorvente carvão granulado requer um tempo de contato da ordem de 2-4 horas. A maior parte das comparações significativas entre adsorventes, sistemas e modelos de laboratório é obtida em tempos de contato similares (FERRO, 1992).

Operações com adsorventes granulados podem ser convenientemente divididas em dois sistemas: (1) operações em leitos fixos, em que a calda de açúcar flui através de um leito estacionário do adsorvente (JIMENEZ, 1982); (2) operação com leito móvel, em que a calda de açúcar e o adsorvente movem-se em contra corrente (ALDER, 1987).

## 1.6. Agentes Descorantes (Adsorventes)

Os seguintes agentes descorantes ou adsorventes são os mais usados na descoloração do açúcar.

1. Resina de Troca Iônica: 1.1. Resina Poliestirênica:- Por causa da natureza aromática do anel benzênico, este tipo pode remover corantes por dois mecanismos: adsorção e troca iônica. 1.2. Resina Poliacrílica: A adsorção é mínima, por ser esta resina tipo alifática de alta massa molecular. A remoção de cor é via processo de troca iônica.

2. Carvão Granulado e em Pó:- Decididamente este grupo é o melhor agente para a adsorção de corantes com natureza aromática e com duplas ligações conjugadas. Corantes iônicos com alta massa molecular particularmente do tipo acidíferos, são também removidos.

3. Carvão de Ossos:- Em adição à remoção de cor pela porção do carbono do carvão de ossos, a hidroxiapatita também pode adsorver corantes. Isto é particularmente importante quando corantes iônicos são precipitados pelo íon cálcio presente no carvão de ossos.

4. Carbonatação:- O mecanismo de retirada de cor pode ser esperado seguir a teoria da precipitação seguida de oclusão. É pouco provável a adsorção de corantes de alta massa molecular.

5. Fosfatação:- A remoção da cor é principalmente por precipitação seguida de absorção/adsorção. Nenhum processo único ou agente pode ser suficiente no descoramento a nível efetivo. Seleção cuidadosa do processo é de máxima importância na minimização dos custos de capital e operação (CHEN, 1985).

Os carvões adsorventes, como uma classe de agentes descorantes, são materiais porosos em que a maior parte da área específica está nos póros, dentro das partículas e o material a ser adsorvido deve passar para dentro dos póros para atingir os sítios de adsorção. Carvões adsorventes gerais que mostram pouca especificidade para adsorver qualquer material particular. Os carvões adsorventes que são usados atualmente em trabalhos com açúcar e as classes de materiais efetivos são como segue: (1) carvão de ossos: corantes e cinzas; (2) carvão granulado: corantes; (3) carvão em pó: colóides e corantes.

O carvão de ossos é regenerado e reutilizado centenas de vezes; o carvão granulado, 25 vezes e o carvão em pó é usado uma, ou, no máximo, duas vezes sem regeneração (CHEN, 1985; MERLE, 1990).

DELGADO, 1970, descreve a clarificação do caldo de cana-de-açúcar usando bentonita pois, a mesma apresenta todas as propriedades físico-químicas que caracterizam os colóides e é considerada um agente ideal de clarificação do caldo de cana e demais soluções açucaradas por apresentar, quando dispersa nesses meios, ampla capacidade de adsorção e absorção das impurezas coloidais, alto intercâmbio catiônico e ótima atividade.

BEZERRA, 1979, fez um estudo comparativo entre o SUCHAR 681 (carvão granulado) e o carvão animal na refinação de açúcar. Foi utilizada uma coluna de adsorção já existente na refinaria. A remoção de cor pelo SUCHAR 681 foi sempre maior do que pelo carvão animal.

SILVERSTEIN, 1972, descreve o descoramento de caldas de açúcar por carvão de ossos onde a difusão toma parte. As etapas que tomam parte no processo, quando aplicadas ao sistema em estudo, podem ser agrupadas em: (1) Difusão Externa. Na fase fluída externa, na qual o corante difunde do meio fluido para a superfície externa da partícula sólida. (2) Difusão do Fluído Intrapartícula. Quando o corante difunde através dos póros da partícula até um ponto na superfície interna do sólido, onde a adsorção pode realizar-se. (3) Adsorção. Quando o corante prende-se à superfície, por exemplo por forças atrativas intermoleculares, do tipo Van der Waals.

A velocidade global do processo, dependerá das velocidades nas três etapas, e será controlada pela mais lenta. (BUHRER, 1954, CHOU, 1972, comentam que existem outros fatores que influenciam no fenômeno da adsorção, além das características do próprio carvão empregado como: (a) porosidade; (b) resistência; (c) densidade; (d) dureza; (e) poder de adsorção.

Um fator importante a considerar no fenômeno da adsorção, na parte referente aos corantes, é o que se refere ao pH das soluções. De um modo geral a atividade adsortiva de um carvão que é um elemento eletro-negativo, aumenta diretamente com a diferença de cargas elétricas ou seja, a diferença entre a carga elétrica do adsorvente, e a carga elétrica do líquido a tratar. Explica-se de um modo geral que um determinado pH ao aumentar a solubilidade dos corantes, contribui para

a velocidade de sua adsorção pelo carvão. Geralmente, um pH ácido favorece a adsorção. Não só os corantes como também certos colóides e íons têm a sua velocidade de adsorção aumentada pelo aumento da acidez.

Certas substâncias mais eletropositivas como, por exemplo, o Vermelho Ponceau, são adsorvidas mais rapidamente em meio alcalino. As substâncias não eletrolíticas, como os açúcares, são adsorvíveis independentemente da acidez ou alcalinidade. Certos colóides que possuem reação anfóteras,são mais facilmente adsorvidos no seu ponto iso-elétrico ou pontos próximos a ele. Nesse caso situam-se as proteínas, corantes naturais.

### 1.6.1. Carvão Animal (Carvão de Ossos)

O carvão de ossos é um adsorvente que contém cerca de 10% de carbono e 90% de hidroxiapatita. Tem sua origem nos ossos de gado expostos às intempéries que tinham morrido, naturalmente, na Índia e na Argentina. A calcinação inicial é por volta de 700°C. O carvão de ossos é usado principalmente na refinação de açúcar. O contato entre a calda de açúcar e o carvão ocorre nas cisternas de carvão (também chamadas filtros). Após o ciclo da calda ter sido completado, o carvão é desadoçado e lavado nas cisternas. O carvão úmido é então despejado, passando através de equipamentos regenerantes que consistem de secadores, fornos e esfriadores e é novamente

transportado para a cisterna. Uma vez mais entra em contato com a calda de açúcar na operação adsorção, recomeçando o ciclo (FERRO, 1992).

O valor do carvão de ossos como um auxiliar na refinação do açúcar permanece na sua múltipla ação simples em remover corantes e cinzas. Em geral, a ação envolve adsorção e troca iônica. É possível que a maior parte dos corantes seja removida por adsorção. Entretanto, parte dos corantes têm propriedades aniônicas. Os principais constituintes iônicos removidos pelo carvão de ossos são cálcio, magnésio, sulfatos, ânions coloridos e outros íons polivalentes. O fosfato é completamente removido pelo carvão de ossos (SANSARICO, 1984).

O carvão granulado ativado é um adsorvente com uma grande porcentagem de carbono, geralmente fabricado do carvão mineral. Ele contém mais de 60% de carbono e o processo de fabricação envolve aquecimento do carvão a 1.000$^{o}$C e ativação por vapor. A principal vantagem do carvão granulado é que sua capacidade de descoloração é 10 vezez superior ao carvão de ossos, o que significa uma planta menor. Sua principal desvantagem é sua incapacidade de remover cinzas, necessitando de um sistema auxiliar para a remoção de cinzas (BARRET, 1952;JIMENEZ, 1982; JOVER, 1984 e 1985 e McMANUS, 1982).

A vantagem técnica principal no uso de carvões finamente divididos é o pequeno tempo de contato requerido, isto é, minutos ou segundos em lugar de horas. Quando há problemas de gosto ou odor usa-se carvão ativado em pó, que além de retirar cor atua também como filtro para remover finas partículas (CHOU, 1985).

O carvão de ossos para fins de descolorações é conhecido

há muito tempo. Seu poder descorante foi descoberto no ano de 1811 e estudado mais profundamente no ano seguinte. No ano de 1828 foi introduzido na indústria açucareira. Em 1822 foram realizados experimentos com carvão de ossos na fabricação de açúcar, os experimentos só tiveram sucesso quando foi observado que o efeito do carvão aumentava consideravelmente quando usado no estado granular. A utilização de "filtro" adequado e a introdução do procedimento de regeneração do carvão de ossos tornou o processo economicamente vantajoso. Até o final do século XVIII, usava-se o carvão vegetal nas refinarias de açúcar até que se provou a superioridade do carvão de ossos. Posteriormente foi detectado que o carvão de ossos além de descorar, também separava cálcio e sais da calda (ULLMANN'S, 1985).

O carvão de ossos geralmente, possue 6-12% de carbono e mais de 80% das cinzas é composta de fosfato de cálcio e aproximadamente 8% de carbonato de cálcio, além de outros sais alcalinos e 0,1-0,3% de óxido de ferro e nitrogênio. Evidentemente, a composição do carvão animal é variável, dependendo da matéria-prima e do modo pelo qual o mesmo é obtido. Exemplo de dois carvões animal de diferentes composições é apresentado na Tabela I (ULLMANN'S, 1985).

Deitz, 1947, comenta que o processo de descarbonização do carvão de ossos no forno convencional teve início perto de 1890. Pela Tabela II, observamos a mudança de concentração de íons, utilizando resultado de análise espectroquímica de amostras de carvões de ossos (DEITZ, 1947). Um método de remover íons de cálcio da calda é adsorver o íon para a estrutura cristalina da hidroxiapatita da partícula do carvão de ossos. Para manter a neutralidade elétrica é necessário adsorver um

íon negativo. Se o íon hidroxila é adsorvido, teremos um aumento de íons hidrogênio na calda. Realmente, observa-se uma diminuição progressiva do pH no filtrado que passou pelo carvão de ossos. Os íons sódio do carvão de ossos podem fazer troca com íons cálcio da calda. O conteúdo de íons sódio do carvão de ossos (novos) é reduzido após ser trabalhado(DEITZ, 1947).

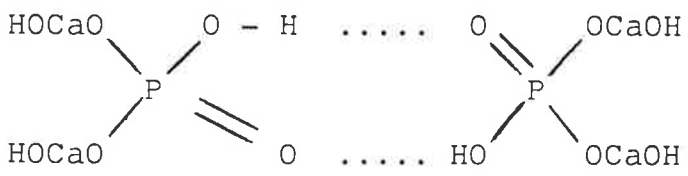
A reação na superfície do carvão de ossos é baseada na hidrólise do íon fosfato da hidroxiapatita quando o sólido é imerso em água (DEITZ, 1961).

$$Ca_{10}(PO_4)(OH)_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 4|Ca_2(HPO_4)(OH)_2| + 2Ca^{++} + 2HPO_4^{2-}$$

$$Ca_2(HPO_4(OH)_2 \rightleftharpoons 2Ca^{++} + HPO_4^{--} + 2\ OH^-$$

O complexo formado na primeira etapa, rapidamente cobre a superfície exposta da hidroxiapatita com forte ligação.

$$Ca_2(PO_4)OH + H_2O \longrightarrow Ca_2(HPO_4)(OH)_2$$




BABCOCK, 1949, faz alguns comentários sobre carvão de ossos reativados ou requeimados ou recuperados a 550°C: (1) bases voláteis adsorvidas no carvão aumentam a alcalinidade do filtrado; (2) compostos de cálcio queimados no carvão de ossos, contribuem para um aumento na alcalinidade do filtrado; (3) sulfato de cálcio adsorvido no carvão decompõe-se parcialmente na reativação,dando compostos de cálcio alcalinos; (4) carbonato de cálcio também decompõe-se em parte durante a reativação dando compostos alcalinos de cálcio; (5) carvão de os

sos,carbonato de cálcio e sulfato de cálcio na presença de carbono, apresentam aumento no pH conforme aumenta a temperatura de reativação; (6) "filtração" ou seja adsorção de calda em carvão regenerado e lavado dão filtrados ácidos, provavelmente como resultado de troca de íon hidrogênio.

### 1.6.2. Carvão Ativo

#### 1.6.2.1. Histórico

A propriedade do carvão vegetal remover corantes de soluções era conhecida no século XV mas a data registrada é 1785. Em 1791, SCHEELE e FONTANA descreveram a adsorção de gases. Poucas informações existiam até 1811 quando FIGUIER descobriu que o carvão de ossos era mais efetivo do que o carvão de madeira para processos de descoramentos. Poucos anos depois o carvão de ossos foi empregado em escala industrial para purificação de açúcar (OTHMER, 1970).

Em 1822,, BUSSI descobriu que os carvões produzidos por aquecimento de sangue com hidróxido de potássio possuiam 20 a 50 vezez mais o poder descorante do carvão de ossos, e por alguns anos, carvão de sangue foi empregado em trabalhos de laboratórios que requeriam um grande poder de adsorção. STENHOUSE em 1856 preparou um carvão por aquecimento de mistura de farinha de madeira e carbonato de magnésio; LEE em 1853 preparou carvão desodorizante pela ação de vapor e ar quente em materiais que continham carbono.

Outros processos foram patenteados, muitos dos quais, similares aos processos agora usados industrialmente. A produção do carvão ativo requer muito mais cuidado no controle de ativação do que para o carvão de osso (OTHMER, 1970).

Existem importantes aplicações do carvão ativo. A proteção contra gases tóxicos foi sugerida em 1872 e a purificação de suprimento de água foi aplicada posteriormente. Perto de 1900, OSTREJKO desenvolveu dois importantes processos de ativação; num deles, o carvão é submetido à oxidação controlada com $CO_2$ e alta temperatura; outro consiste de incorporação de cloretos metálicos com materiais da fonte, antes da carbonização. OSTREJKO também projetou equipamentos apropriados para conduzir o processo e seu trabalho deu a base para o desenvolvimento industrial do carvão ativo (OTHMER, 1970). Eponit, o primeiro carvão ativo em pó, foi produzido na Europa em 1909, seguido por Norit em 1911 e por Carboraffin em 1915.

O carvão americano, Filtchar foi produzido em 1913,melhorado e oferecido como Superfiltchar em 1916 e outra vez melhorado em 1922 tornou-se Nuchar e Suchar. Outros carvões ativos americanos desenvolvidos após 1913 incluem Carbrox em 1917, Kelpchar em 1920 e Darco em 1921 (OTHMER, 1970).

O interesse sobre o carvão ativo cresceu muito após a Primeira Guerra Mundial, onde o mesmo foi usado contra gases tóxicos. Até a conclusão da guerra, pesquisas desenvolveram importantes aplicações para carvões ativos, tais como, recuperação de solventes, extração de benzeno de fabricação de gases e eliminação de odor (OTHMER, 1970). Atualmente o uso de carvão ativo cresceu muito, como veremos a seguir.

Carvões ativos são obtidos por meio de carbonização e ativação de materiais carbonáceos, quase que exclusivamente de origem vegetal. Devido ao grande interesse prático, o processo de ativação tem sido bastante estudado ultimamente(ABE, 1984; BUHRER,1954;HASSLER,1945;MORGAN,1946 e SMISEK, 1970).

Comercialmente, há dois tipos distintos de carvões ativados. Um tipo é apropriado para adsorção de gases e outro é usado para tratamento em meio líquido, para remoção de cor, odor e sabor e outras impurezas (HASSLER, 1945;HELBIG, 1946 e MORGAN, 1946). As características dos carvões ativados variam com a natureza da matéria-prima usada, com as condições de ativação e com a natureza dos agentes ativantes (MUKHERJEE, 1949). Consequentemente, carvões fabricados por diferentes processos terão propriedades de adsorção diferentes e, portanto, poderão ter uso diversificado (HASSLER, 1963).

Basicamente, existem dois processos para a fabricação de carvão ativado. Um deles consiste em preparar inicialmente o carvão, por carbonização simples do material, em ausência de oxigênio e, a seguir, um processo de ativação com vapor de água superaquecido ou gás. O outro processo consiste em fazer um pré-tratamento da matéria-prima com agente ativante químico e, a seguir, proceder-se ao processo de carbonização na ausência de oxigênio (CHANEY, 1923; DAVIDSON, 1966; HARRIS, 1942; HASSLER, 1974; MORGAN, 1946; RATNANI, 1980 e SMISEK, 1970).

### 1.6.2.2. Conceito e Estrutura

O carvão ativo é um material carbonáceo poroso, fabricado a partir dos mais diversos tipos de materiais orgânicos, por processo de pirólise e ativação. Sua mais importante propriedade é o grande poder de adsorção, que se deve principalmente à estrutura porosa altamente desenvolvida (COUROULEAU, 1948; RAY, 1947; SCHANZ, 1962 e SMISEK, 1970).

Dentro do grupo dos materiais carbonáceos, o carvão ati-

vo pode ser classificado como amorfo. No grupo cristalino encontra-se a grafita e o diamante. A estrutura é próxima à da grafita apenas com um menor ordenamento. A estrutura da grafita consiste de planos, nos quais os átomos de carbono estão arranjados em retículos hexagonais. Cada átomo, exceto os das extremidades, está preso por ligações covalentes a três outros átomos de carbono (SMISEK, 1970).

Existem algumas divergências a respeito da classificação do carvão ativo como amorfo, pois alguns autores admitem que ele tenha uma estrutura microcristalina (HASSLER, 1963). Assim, foram propostos dois tipos de estrutura para o carvão ativo: primeira seria formado por cristalitos elementares,que são cristais de dimensões sub-microscópicas, diferindo vagamente da estrutura da grafita; o segundo tipo de estrutura se caracteriza principalmente por um desordenamento dos hexágonos do carbono, resultado da deflexão dos planos da camada grafítica.

Os citados cristalitos podem ser formados através de diversos mecanismos. Durante a pirólise, as substâncias orgânicas são quebradas e os fragmentos resultantes se agrupam, formando a estrutura cíclica termo-estável, que existe nos hexágonos (BOND, 1967).

Estas transformações não são completas, ficando alguns resíduos de cadeias de hidrocarbonetos e anéis.Presume-se que estas cadeias residuais ligam-se quimicamente a átomos das extremidades dos cristalitos. A presença destes hidrocarbonetos ligados, bem como outros elementos que podem estar presentes como hidrogênio e oxigênio, afetam o poder de adsorção e também outras propriedades do carvão. Também podem estar presen-

tes minerais, que constituem as cinzas. As cinzas provém do material original ou mesmo do agente químico ativante incorporado à matéria-prima antes da pirólise. As cinzas do material original influenciam sobremaneira o processo de pirólise, modificando a velocidade de volatização e a temperatura em que ocorrem as reações (HYNDUSHAN, 1975; PHILPOT, 1971). O oxigênio e o hidrogênio são derivados do material inicial e permanecem na estrutura do carvão ativo como resultado de carbonização imperfeita, ou se ligam quimicamente à superfície durante a ativação (ABE, 1981a e 1981b; HASSLER, 1963).

O teor de cinzas e sua composição varia enormemente com o tipo de carvão ativado. Em geral, o teor relativo de cinzas aumenta nos carvões com o aumento do grau de carbonização e de ativação do material inicial. A presença de cinzas pode influenciar bastante as propriedades de adsorção do carvão ativo (HASSLER, 1963).

#### 1.6.2.3. Estrutura Porosa

Durante o processo de carbonização, os espaços entre os cristalitos elementares esvaziam-se de vários compostos carbonáceos, como também, carbono é parcialmente removido das camadas grafíticas desses cristalitos. O processo de oxidação que toma lugar dá-se preferencialmente sobre os hidrocarbonetos que foram depositados na superfície durante o estágio de carbonização. Supõe-se que pela remoção dos hidrocarbonetos, a superfície do carvão adquira espaços vazios onde poderá adsorver e, mesmo, atrair outras substâncias. Estes vazios, denominados poros, podem variar de tamanho, classificando-se em micro-poros, poros intermediátios e macro-poros. Os micro-poros possuem raios até $5x10^{-7}$cm, os intermediários de $5x10^{-7}$cm a

$5x10^{-6}$cm, e os macro-poros possuem raios acima de $10^{-5}$cm (SKISEK, 1970). O poder de adsorção do carvão se deve a esta estrutura de poros formada, pois conferem uma alta área superficial ao carvão ativo.

Na maioria das vezes, o aumento de atividade ou poder de adsorção decorre de um aumento da área superficial da substância adsorvente ou, mais precisamente, de um aumento do número de centros ativos que ficam disponíveis na superfície da substância (LAMB, 1919). O número de centros ativos por unidade de superfície depende da estrutura cristalina da substância sólida, dos seus defeitos, deslocamentos e tensões internas provocadas por inclusões de átomos ou moléculas na estrutura (DEITZ, 1944 e LEWIS, 1954).

A variação da área dos carvões ativos está na faixa de 500-2000$m^2$/g, dependendo do processo bem como de matéria-prima (DEITZ, 1948 e LEWIS, 1954). HYNDSHAW, 1975, comenta que o carvão ativo moderno é um adsorvente único e eficaz, que se emprega em purificação de muitos produtos de uso comercial. A incrível estrutura dos poros que se formam durante a preparação, dá uma área específica de um total de 500$m^2$/g ou mais, propriedade que o distingue das demais formas de carbono, ou seja, diamantes, carvão mineral grafítico ou negro de carbono.

FERRAZ, 1989, obteve indicações acerca da forma dos poros, fator de primordial importância na análise da estrutura mesoporosa, onde associou a informação recolhida da observação da forma da isotérma na zona de histerése, com outras observações gráficas. As informações foram complementadas com observações pela microscopia eletrônica de transmissão. Para ob

tenção dos carvões ativos testados, usou aparas de serragem de pinho. Foram obtidas relações de estrutura porosa, geometria dos poros, áreas associadas aos meso-poros e aos macro--poros. Os dados apresentados nas Tabelas III, IV, V e VI, ilustram os resultados obtidos por FERRAZ.

### 1.6.2.4. Matérias-Primas

Muitos materiais têm sido usados para fabricação de carvões ativos, materiais estes quase exclusivamente de origem vegetal, tais como: madeiras de diferentes espécies, carvões minerais, ossos de animais, materiais residuais como cascas, caroços de frutas, resíduos de fábricas de celulose e outros (ABE, 1990; BENOUR, 1951; COUROULEAI, 1948; DEITZ,1944 e 1948; HELBIG, 1946; MAcDONALD, 1974; MARKETS, 1961; OTHMER, 1970; YEHASKEL, 1978 e WIEBECK, 1987).

Por carbonização desses materiais na ausência de ar e sem adição de qualquer agente ativante, forma-se um produto praticamente inativo com área superficial que pode variar desde 160 até 400$m^2/g$ (RATNANI, 1980). É somente por tratamento do material carbonizado com gases oxidantes ou por adição de agentes ativantes à matéria-prima seguida de pirólise, que se poderá obter um material com área superficial bem desenvolvida.

A natureza da matéria-prima empregada influi sobremaneira nas características do produto final, além de determinar o processo de ativação a ser usado. No Brasil, carvão ativo é fabricado quase que exclusivamente de nó de pinho. LEWIS,1953, comenta um desvio na marcha do processo com o intuito de produzir metano ao invés de carvão ativo.

Alguns autores mencionam que madeiras maiores, resinosas, na forma de serragem, cascas de cocos, podem fornecer carvões de ótimas propriedades descorantes. Além disso tais materiais devem ser ativados por processos químicos (BUREAU OF MINES, 1941; FORNWALT, 1963; ROLZ, 1971 e SMISEK, 1970).

Outra matéria-prima estudada é a casca de coco, que tem fornecido excelentes carvões ativos para adsorção gasosa, com elevada área superficial (DIAS, 1984; MIKHERJEE, 1949, TENDOLKAR, 1953 e TS'AI, 1942).

### 1.6.2.5. Processos de Ativação ou Produção de Carvão Ativo

#### 1.6.2.5.1. Generalidades

Na grande maioria, os diversos processos de ativação são variações de um procedimento básico, que é a carbonização ou pirólise da matéria-prima, um estágio que é usualmente, mas não necessariamente, seguido pelo estágio de oxidação controlada (HASSLER, 1963).

A pirólise é usualmente efetuada na ausência de ar e aumentando-se gradualmente a temperatura e as principais reações ocorrem nas faixas seguintes

- de 140 a 180°C, há emissão principalmente de água;
- de 270 a 280°C, tem lugar reações de decomposição exotérmicas, havendo liberação de grandes quantidades de $CO_2$ e CO e um destilado líquido, que contém ácido acético, seus homólogos e metanol; no fim deste estágio há emissão de alcatrões leves e pesados;
- de 380 a 400°C, há formação insignificante de produtos líquidos e gases como: $CO_2$, CO e hidrocarbonetos.

Alguns autores citam que é preferível fabricar carvões a

temperaturas abaixo de 600°C, a fim de produzir carvões mais apropriados para ativação com vapor de água(HASSLER,1963;RAY, 1924).

### 1.6.2.5.2. Processo Químico

O processo químico de ativação é usado quase que exclusivamente para materiais residuais como serragens de madeiras e cascas de coco. Consiste em misturar a matéria-prima a uma solução de agente químico ativante e, a seguir, carbonizar a mistura resultante na ausência de oxigênio. Entre as substâncias que podem ser utilizadas como agente químico ativante, destacam-se: cloreto de zinco ($ZnCl_2$), sulfeto de potássio ($K_2S$), tiocianato de potássio (KCNS), ácido sulfúrico($H_2SO_4$), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), ácido fosfórico ($H_3PO_4$) e outros menos usados.

A matéria-prima de partida é tratada com agente químico ativante na forma de solução concentrada. O material impregnado é aquecido em forno elétrico, na ausência de oxigênio. O produto carbonizado é resfriado e lavado, sendo recuperado o agente químico ativante (SMISEK, 1970). O agente de ativação influencia sobremaneira o processo de pirólise, diminuindo a formação de alcatrões e a quantidade da fase aquosa no destilado (ácido acético, metanol e outros). Por outro lado, há um aumento considerável da quantidade de carvão formada (SMISEK, 1970). O cloreto de zinco tem o efeito de diminuir a velocidade de pirólise e aumentar as cinzas (PHILPOT,1971).As temperaturas utilizadas estão na faixa de 400°C a 1000°C, mas utilizando cloreto de zinco, a temperatura ótima será entre 600 e 700°C.

### 1.6.2.5.3. Processo Físico

Erroneamente chamado de processo físico de ativação, é basicamente um processo de oxidação do carvão. A matéria-prima é inicialmente transformada em carvão por processo de pirólise e o produto é, a seguir, submetido a ação de gases oxidantes, como, por exemplo, vapor de água, ar ou dióxido de carbono, a elevadas temperaturas (HASSLER, 1963). Ocorrem reações básicas de redução e oxidação como:

$$H_2O + C_x \longrightarrow H_2 + CO + C_{x-1} \qquad \text{(a 800-900}^{\circ}\text{C)}$$

ou

$$CO_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-1} \qquad \text{(a 800-900}^{\circ}\text{C)}$$

ou

$$O_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-2} \qquad \text{(a 800-900}^{\circ}\text{C)}$$

ou

$$O_2 + C_x \longrightarrow CO_2 + C_{x-1} \qquad \text{(abaixo de 600}^{\circ}\text{C)}$$

À altas temperaturas os agentes oxidantes volatizam os hidrocarbonetos superficiais, que foram depositados na superfície do carvão, durante o processo de carbonização. Por este processo, o carvão fica com poros vazios, tornando-se próprios para adsorvem certas substâncias. Assim é, que a maioria dos processos de ativação envolve uma oxidação lenta de matéria-prima; esta oxidação é seletiva no que diz respeito aos constituintes ricos em hidrogênio originalmente presentes. Alguns autores citam que existe uma certa correlação entre a atividade do carvão e o teor de hidrogênio do produto, ou seja, a atividade aumenta ao se diminuir o teor de hidrogênio (LEWIS, 1954).

Nestes processos de ativação por oxidação, as características de adsorção são determiandas por (COUROULEAU, 1948; HASSLER, 1963 e JORDÃO, 1977):

- natureza da reação;
- extensão da ativação;
- quantidade e composição dos compostos inorgânicos existentes no carvão.

A maioria dos processos estudados ou patenteados por ativação gasosa, se realizam em leito fluidizado, a temperaturas variáveis entre 800-1000°C. Nos Estados Unidos, onde são mais empregados tais processos, usa-se vapor de água para oxidação dos carvões, em temperaturas que vão desde 700 a 1000°C.(HASSLER, 1963).

### 1.6.2.6. Reativação

Processo que visa recuperar carvão ativo já utilizado. Com o uso, o carvão ativo vai perdendo sua eficiência, pois, os centros ativos vão sendo obstruídos, ficando não disponíveis para adsorver substâncias. É necessário então utilizar um processo que libere esses centros ativos (SUZUKI, 1978).

#### 1.6.2.6.1. Reativação Química

A reativação química, na maioria das vezes, permite a recuperação de um carvão adsorvente usado, até cerca de 40 a 50% da sua atividade inicial.

Um dos processos preconizados para a reativação química desses carvões, é o que segue: faz-se uma suspensão aquosa do carvão (20 a 25% de carvão), levando-se à ebulição durante uma hora, tendo-se juntado ácido clorídrico em quantidade previamente estudada. Geralmente, emprega-se uma solução de 2% de HCl (ácido clorídrico técnico ou muriático), em relação ao peso do carvão a reativar.

Com a ebulição, a maioria dos sais é dissolvida como também as substâncias orgânicas. Terminada a ebulição a pasta de carvão decantada é filtrada em um filtro prensa, tendo-se o cuidado de diluir previamente o ácido contido na massa, pela adição de 5 a 6 volumes de água. O ácido é eliminado por sucessivas lixiviações com água corrente. Finalmente, o carvão é secado por injeção de ar comprimido, quente. Em seguida, o carvão, assim seco é enviado ao tanque com lixívia de soda. A concentração da lixívia é de 5% a 10% da quantidade de carvão a tratar. A concentração deve ser de 15 a 25 graus Bé. O carvão, após esse tratamento alcalino, passa novamente pelo filtro prensa, e depois lavado com água e secado por ar comprimido. Dessa forma, acha-se apto a ser reutilizado como adsorvente (BUHRER, 1954; OTHMER, 1970 e YEHASKEL, 1978).

#### 1.6.2.6.2. Reativação Térmica

Essa é efetuada em fornos de construção especial, cujos tipos constituem patentes dos fabricantes. Em geral, são constituídos por duas retortas horizontais, as quais são colocadas uma em cima da outra. Sobre elas acha-se fixada uma calha que recebe a irradiação do calor do forno e atua como um secador.

O seu funcionamento é, em síntese, o seguinte: o carvão já meio seco (com 20% de umidadeº cai através de um aparelho automático de carga, na calha de secagem, que, por um dispositivo mecânico o transporta gradativamente até a retorta superior onde chega bem seco. Saindo dessa retorta onde é aquecido a uma temperatura de 150 a 250°C, passa por um sistema automático, para a segunda retorta onde é aquecido entre 500 e 600°C. Dessa forma as substâncias orgânicas são destruídas e

desaparecem na maioria. Deve-se notar, entretanto, que os sais minerais não são removidos por esse processo,necessitando às vezes, fazer uma prévia reativação química. Segundo alguns autores, a reativação atinge um alto rendimento (BUHRER, 1954; OTHMER, 1970 e YEHASKEL, 1978).

### 1.6.2.7. Uso do Carvão Ativo

#### 1.6.2.7.1. Generalidades

As primeiras aplicações significativas dos carvões ativos foram no campo de refino de açúcar, realizados em meio líquido. Atualmente, nos Estados Unidos e Brasil, praticamente metade da produção de carvão ativo se destina a tratamento de águas municipais e refino de açúcar. Existem muitos outros usos industriais, pois a adsorção é meio de separação bastante eficiente para substâncias dissolvidas em concentrações relativamente baixas; às vezes é impraticável destilar ou dialisar um grande volume de líquido, para concentrar uma pequena quantidade de material, ou mesmo, evaporar um grande volume para cristalizar uma pequena quantidade de soluto (FORNWALT, 1963 e WILSON, 1961).

Assim é que, devido à estrutura porosa e alta área superficial dos carvões ativos e ao poder de acumular e reter uma grande variedade de substâncias, se tem notado um rápido crescimento em suas aplicações. Há dois tipos gerais de carvões ativos: para adsorção de gases, que adsorvem impurezas de gases ou para recuperar vapores valiosos, e para tratamento de líquidos, que removem impurezas de soluções líquidas. As diferenças físicas entre os dois tipos residem principalmente em volume dos poros, área superficial e distribuição do tama-

nho dos poros. Os carvões ativados para adsorção de gases apresentam micro-poros e macro-poros e muito poucos poros na região intermediária (FORNWALT, 1963). Comparando dois tipos de carvões, o primeiro pode ser melhor do que o segundo para determinado uso, mas pode ser inferior para um outro determinado uso (HASSLER, 1945). Trocando-se o solvente, altera-se o poder adsortivo relativo de certos carvões (HASSLER,1945;OTHMER, 1970).

### 1.6.2.7.2. Aplicações do Carvão Ativo

1. No tratamento de calda de açúcar, na refinaria no lugar de carvão de ossos.
2. No tratamento de óleos comestíveis e banha para remoção da cor e impurezas tóxicas.
3. Na Indústria Alimentícia para melhorar a cor e o sabor.
4. Na Indústria de Bebidas Alcoólicas para dar sabor agradável e melhores qualidades.
5. Nas Indústrias de Produtos Químicos e Farmacêuticos em seus processamentos.
6. Na recuperação de solventes.
7. Nos suprimentos de água potável.
8. Na recuperação de ouro e iodo.
9. Como agente catalítico.
10. Em adsorção de gases e vapores.
11. Purificação de resíduos industriais.
12. Inúmeros outros processos. (BAIKOW, 1967; CHANEY,1923 DAVIDSON, 1966; HASHIMOTO, 1979; HASSLER, 1963; OTHMER, 1970; RAY, 1947; SCHANZ, 1962; FOREST PRODUCTS, 1965 e YEHASKEL, 1978).

As seguintes referências também comentam sobre aplicações de carvão ativo: ABE, 1983a; 1983b; ABE, 1986; ABE,1987 BARRET, 1951; COUROULEAU, 1948; DARCO CORPORATION, 1940;ECKENFELDER, 1968; HIRSCHLER, 1947; McCRODDEN, 1989; PIOVESAN, 1989; QUÍMICA INDUSTRIAL, 1981; RINEHART, 1952; SILVA, 1970; SMISEK, 1970; VLIET, 1981. (Ver Tabela XXXVII).

### 1.6.3. Resina de Troca Iônica

A troca iônica vem ganhando destaque no processamento de açúcar. A grande vantagem é a não utilização de calor na regeneração. Como desvantagem, tem-se o alto custo e o problema do descarte do regenerante (MARTIN, 1984).

Os trocadores de íons são materiais insolúveis com sítios iônicos. Trocadores de íons são frequentemente chamados de resinas trocadoras de íons, pois, geralmente são obtidos de polímeros orgânicos sintéticos com um grupo iônico sobre cada unidade do polímero (GOMES, 1985).

O processo de troca iônica é muito rápido tal que o tempo de contato requerido é de alguns segundos e o volume de calda de açúcar mantido em leito de resina é pequeno (MARTIN, 1984). A forma física macroreticular da resina é preferida porque ela é de natureza de poros mais abertos permitindo que moléculas grandes de corantes atinjam mais facilmente os sítios de troca ou de adsorção (DELGADO PULDON, 1983).

A troca iônica usualmente complementa a etapa do carvão de ossos. As resinas estirênicas removem alguns corantes do açúcar com evidiência, as resinas acrílicas têm baixa capacidade para o açúcar colorido. Melhor descoloração ocorre em pH

acima de 8,0 onde os corantes são altamente ionizados (HINFELT, 1986). Trocadores de íons podem ser usados para remover cinza ou completar desmineralização da calda de açúcar. A desmineralização é feita em caldas que já tenham sido clarificadas e descoradas tal que a carga de cinzas seja mínima (KUNIN, 1985; RAMM-SCHMIDT, 1990; SHEAHAN, 1990).

### 1.6.4. Argilas Descorantes

Várias argilas foram usadas como clarificantes de caldo de cana-de-açúcar em usinas de açúcar no Brasil (DELGADO, 1970). Muitas outras foram usadas em experimentos de laboratório, visando o descoramento de calda de açúcar(FERRO,1992).

Segundo GRIM (1962), o poder descorante de uma argila pode ser devido, isolada ou simultaneamente, aos seguintes fatores: (a) filtração simples, isto é, retenção das partículas coloridas dispersas, nos capilares da argila: esse fator é o maior responsável pelo poder descorante de materiais inertes, como areias, siltes e terras diatomáceas; (b) adsorção seletiva de corantes dissolvidos, sendo que os de maior massa molecular são adsorvidos com maior facilidade; a adsorção é, muitas vezes, específica e depende da natureza da superfície da partícula do argilomineral e das interações possíveis com certos grupos ou radicais das moléculas corantes; (c) atividade catalítica da argila, que pode ser exercida de duas maneiras diferentes, uma delas produzindo compostos de cores variadas, algumas vezes não-adsorvíveis (neste caso, a argila é inadequada), outra, produzindo reações entre os corantes dando origem a produtos mais facilmente adsorvíveis pela própria argila. GRIM relaciona estes fatores com descoramento de óleo mas podem ser extendidos ao descoramento de outros produtos.

Conforme MANTELL (1945, 1951), não existe correlação direta entre a composição química e a atividade descorante ou a atividade de uma argila; e a composição química, isoladamente, é insuficiente para a identificação de argilas descorantes.

Os termos "argila descorante", "terra descorante", "argila clarificante" ou "argila adsorvente" são utilizados nas Indústrias de Óleos para designar argilas que, no estado natural ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade de adsorver as matérias corantes dissolvidas de óleos minerais, vegetais e animais; não devem ser confundidas com auxiliares de filtração, como diatomito e perlita, os quais retiram as partículas coloridas existentes em suspensão; as argilas descorantes são, geralmente, classificadas em três tipos a saber: terra fuler, argilas ativadas e bauxitos ativados (RICH, 1960; SOUZA SANTOS, 1992).

# CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1. Materiais

### 2.1.1. Fuligem da Queima de Bagaço de Cana-de-Açúcar

A fuligem utilizada é proveniente de queima de bagaço de cana-de-açúcar em uma caldeira da Refinaria União, Limeira, São Paulo. Especificações encontram-se nas Tabelas VII, XXVIII, XXXVII e XXXVIII. Referiremos muitas vezes, apenas como fuligem.

### 2.1.2. Terra de Diatomáceas

A diatomita utilizada foi a diatomita FILTRAN(R) (Cosmoquímica). Diatomita FILTRAN(R) é obtida por processamento do minério. Após perder toda a umidade, parte da matéria orgânica e algumas impurezas, a terra diatomácea é moída e submetida à fluxo-calcinação por alta temperatura, através de um forno rotativo. Após resfriamento, o minério é moído novamente e separadores ciclônicos retiram eventuais impurezas e selecionam as partículas de acordo com sua granulometria, obtendo assim a diatomita FILTRAN(R) (Cosmoquímica).

### 2.1.3. Bentonita

A bentonita utilizada foi a de código NT-25S da Bentonit União Nordeste S/A.

Caracterização: $SiO_2$ = 64,43; $Al_2O_3$ = 12,51 $Fe_2O_3$ =7,85; MgO = 1,30; CaO = 0,87; $Na_2O$ = 2,25 e $K_2O$ = 1,91; perda ao fogo = 10,35. Capacidade de troca de cátions total (meq/100g) = = 51,10. Volume de poros ($cm^2/g$) = 0,42. Área específica:

$S_{BET}(N_2)$; $(m^2/g)$ = 63. DRX - principais constituintes = esmectita, caulinita, quartzo (DIAZ, 1991).

### 2.1.4. Óxido de Cálcio

Utilizou-se cal virgem (CaO) grau P.A. da Merck, artigo 2109.

### 2.1.5. Ácido Fosfórico

Utilizou-se ácido orto fosfórico grau P.A. da União Química Brasileira com teor de ácido orto fosfórico de 85%.

### 2.1.6. Fenol

Material "Pró-Análise" (P.A.) com pureza de 99%, ponto de fusão 40,5°C e 0,5% de umidade fornecido pela Casa America na Artigos para Laboratório Ltda.

### 2.1.7. Amostra de Fenol

No preparo da solução padrão de fenol, seguiu-se a ordem de adição dos reagentes de acordo com a metodologia adotada usualmente pelo Instituto Butantã (LACOSTE, 1959;MODLER,1954)

1. Amostra
2. Tampão - Borato pH 9,2 - 0,01M
3. 4 AAP (aminoantipirina) - 0,015%
4. Ferricianeto de potássio - 0,15%
5. Completar com água destilada.

### 2.1.8. Açúcar Bruto

#### 2.1.8.1. Açúcar Cristal "Superior"

A amostra de 50kg nos foi fornecida pela Companhia União dos Refinadores - Açúcar e Café, São Paulo, SP, em agosto de 1990. Este açúcar tem como origem a Usina da Pedra no Estado de São Paulo. De acordo com a análise feita nos laboratórios da Companhia União dos Refinadores - Açúcar e Café, as características desse açúcar são as seguintes: polarização de 99,60°S; cor ICUMSA de 242 U.I.; umidade de 0,04%; cinzas condutimétricas de 0,09%; pH (50°Bx) de 6,8.

#### 2.1.8.2. Açúcar Cristal "Standard"

A amostra de 50kg nos foi dada pela Companhia União dos Refinadores - Açúcar e Café, São Paulo, SP, em março de 1988. Açúcar processado e ensacado pela Usina Paredão no Estado de São Paulo. De acordo com a análise feita nos laboratórios da Cia União dos Refinadores - Açúcar e Café, a caracterização desse açúcar é a seguinte: polarização de 99,00°S; cor ICUMSA de 1520 U.I.; umidade de 0,04%; cinzas condutimétricas de 0,10%; pH (50°Bx) de 6,7.

### 2.1.9. Calda de Açúcar

Calda 1 - Suspensão de açúcar bruto na concentração de um determinado grau Brix, foi preparada pesando uma quantidade de açúcar bruto e acrescentando-se uma certa quantidade de água desemineralizada para obtenção de um volume desejado. O sistema é enviado a um agitador mecânico até dissolução total do açúcar. Ver Tabelas VIII a XXIII.

Calda 2 - Foi utilizada também uma calda de açúcar cedida pela refinaria união, Moóca, São Paulo, SP. Essa calda foi coletada (amostrada) após passagem pelo auto-filtro da citada Refinaria. Ver Tabelas XXIV e XXVII.

### 2.1.10. Carvão Ativo

O carvão ativo utilizado como referência foi o Aktivokhle Rein Pulver (charcoal activated pure powder) Riedel - de - Haën Ag. Seelze Hannover. Referiremos a este, como carvão ativo Riedel e para maior simplificação o denominaremos de "carvão alemão". Ver Tabelas VII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXVII e XXXVIII.

OBS:- Todos os demais reagentes utilizados foram de grau P.A.

### 2.1.11. Carvão de Ossos

O carvão animal (carvão de osso) utilizado como referência foi cedido pela Companhia União dos Refinadores Açúcar e Café, Limeira, SP. Esse material é produzido na própria refinaria. Ver Tabelas VII e XXVIII.

## 2.2. Preparo do Adsorvente

### 2.2.1. Variáveis no Método de Formulação e Ativação

Como agente químico ativante foi utilizado o ácido fosfórico na forma de solução a 85%. Várias formulações e composições de adsorventes foram obtidas. Ver Tabelas VIII a XVI e XVIII, XIX, XX, XXI, XXVI e XXVII.

### 2.2.2. Metodologia, Preparação e Ativação do Adsorvente

(a) Adsorvente, Amostra A:- Fuligem <10 mesh, misturada com 3% de açúcar bruto, compactada a 492kgf/cm$^2$ por 15 minutos, seco a 105$^o$C por 18 horas, levado à mufla (500$^o$C) por 1 hora. Adsorvente, Amostra B:- 30g de fuligem ( <10 mesh) e 30g de mistura filtrante do auto filtro, composto de distomito + perlita + celulose e açúcar retido na camada filtrante. Mistura compactada a 633kgf/cm$^2$ por 15 minutos, seco a 105$^o$C por 18 horas, levado à mufla (500$^o$C) por 1 hora. Ver Tabela VIII.

(b) Adsorvente, Amostra A:- 10g de fuligem seca ( < 10 mesh), 5g de diatomito e 5g de óxido de cálcio, essa mistura após homogeneização, é coberta com 5g de óxido de cálcio, levado à mufla (750$^o$C) por 30 minutos. Adsorvente, Amostra B: - 10 g de fuligem seca ( < 10 mesh) e 5g de diatomito, essa mistura após homogeneização, foi coberta com 5g de óxido de cálcio. Levado à mufla (750$^o$C) por 30 minutos. Adsorvente, Amostra C:- 10 g de fuligem seca ( <10 mesh), 10g de ácido fosfórico concentrado e 5g de diatomito. Homogeneizado, levado à mufla (750$^o$C) por 30 minutos. Adsorvente, Amostra D:- 8g de fuligem seca ( <10 mesh), 8g de ácido fosfórico concentrado, 4g de diatomito, 4g de óxido de cálcio, homogeneizado e coberto com 5g de óxido de cálcio. Levado à mufla (750$^o$C) por 30 minutos. Adsorvente, Amostra E:- Mistura: 15g da amostra C+15g da amostra D (ver Tabela IX).

(c) Foram preparados 5 adsorventes, com massas iguais de fuligem e de ácido fosfórico, nas quantidades variáveis de diatomito. Todas as amostras foram ativadas termicamente a 750$^o$C por 1 hora e 45 minutos (ver Tabela X).

(d) Foram preparados 5 adsorventes, com massas iguais de fuligem e de ácido fosfórico, nas quantidades variáveis de

diatomito. Todas as amostras foram ativadas termicamente a 750°C por 30 minutos (ver Tabela XI).

(e) Foram preparados 5 adsorventes com massas iguais de fuligem, ácido fosfórico e diatomito. As amostras foram ativadas termicamente a 750°C, mas com tempo de ativação variável, 30; 50; 70; 100 e 120 minutos (ver Tabela XII).

(f) Foram preparados 5 adsorventes com massas iguais de fuligem, ácido fosfórico e diatomito. As amostras foram ativadas termicamente por 45 minutos com temperatura de ativação variável, 550; 650; 750; 850 e 1000°C (ver Tabela XIII).

(g) Foram preparados 5 adsorventes, com relações distintas de massas, fuligem, ácido fosfórico e diatomito. Ativados a 550°C por 45 minutos (ver Tabela XIV).

(h) Foram preparados 5 adsorventes, com relações distintas de massas, fuligem, ácido fosfórico e diatomito. Ativados a 550°C por 45 minutos (ver Tabela XV).

(i) O adsorvente foi preparado, utilizando 200h de fuligem, 200g de ácido fosfórico e 100g de diatomito. Ativado a 550°C por 45 minutos (ver Tabela XVI).

(j) Adsorvente AH:- A fuligem foi inicialmente seca em estufa a 110°C ± 5°C por 12 horas, resfriada, peneirada a 10 mesh para separar partículas muito grandes, adicionado ácido ortofosfórico a 85%. foram adicionados também, diatomito e bentonita. Após, foi colocada uma quantidade de água para facilitar a mistura e o sistema foi homogeneizado utilizando - se agitador mecânico. O material foi levado à estufa a 110°C ± ± 5°C por um tempo determinado, até secagem do mesmo. Quando da obtenção de material granulado, o sistema foi enviado à uma prensa hidráulica (Carver Laboratory Press, da Fred's Carver Inc. em Summit, New Jersey, USA), onde obteve-se discos do material adsorvente. Após, os discos sofreram um processo

de ativação térmica em uma mufla. Posteriormente, foram moídos em um almofariz, lavados com água desmineralizada para remoção de solúveis, seco na estufa e classificados em peneiras. Quando da obrenção de adsorvente pulverizado, após secagem da mistura em estufa, ao invés da mesma ir à prensa hidráulica, ia diretamente à mufla, posteriormente, lavada para remoção de solúveis, secada em estufa, pulverizada em um almofariz e classificada em peneiras. Formulação do adsorvente: 56,25g de fuligem seca;56,25g de ácido fosfórico e 56,25g de diatomito. Compressão: 703kgf/cm$^2$ por 10 minutos. Tempo e temperatura de ativação: 1 hora a 150$^o$C,2 horas a 200$^o$C, 3 horas a 250$^o$C, 2 horas a 350$^o$C, 35 minutos a 500$^o$C e 10 minutos a 550$^o$C.

OBS:- Em todos os ensaios finais (adsorção em suspensão, adsorção em coluna de leito fixo, adsorção de iodo adsorção de fenol, caracterização), o adsorvente de fuligem utilizado foi o AH (ver Tabela XVIII).

(k) Adsorvente, Amostra A:- 200g de fuligem, 200g de ácido fosfórico e 100g de diatomito. Ativação térmica à 550$^o$C por 45 minutos (ver Tabela XIX).

(l) A amostra "suporte" foi obtida por calcinação do adsorvente AH (ver Tabela XX).

## 2.3. Avaliação do Desempenho dos Adsorventes Quanto ao Descoramento da Calda de Açúcar

### 2.3.1. Adsorvente em Suspensão

Foram utilizadas caldas obtidas em laboratório,dissolvendo-se açúcar bruto em água ou calda industrial, após passagem pelo auto filtro (União - Moóca, São Paulo, SP).

O ensaio consiste basicamente em misturar uma quantidade determinada de adsorvente com a calda utilizando agitação mecânica durante um determinado tempo. O ensaio foi efetuado na temperatura de 80$^o$C. Foram ensaiados todos os adsorventes em questão.

Depois efetuou-se a filtração da suspensão em baixa pressão utilizando filtro quantitativo Framex 389$^2$, faixa branca, para retirada do adsorvente e coletando a calda filtrada. Pa-

ra posteriores análises utilizou-se também diatomito como auxiliar de filtração (0,5g em cada operação de filtração). Efetuaram-se determinações de cor ICUMSA e turbidez nas caldas (antes e após tratamento com adsorventes). Ver Tabelas VIII a XIX e XXVII.

### 2.3.2. Adsorvente como Leito Fixo em uma Coluna de Laboratório (Coluna de Adsorção com Leito Fixo Adsorvente) Adsorvente AH e Carvão de Ossos

Foram utilizadas caldas, obtidas em laboratório, dissolvendo-se açúcar bruto em água, ou partindo-se de calda industrial, após passagem por auto filtro (Refinaria União, Mooca, São Paulo). A calda é percolada em uma coluna de vidro, contendo adsorvente como leito fixo. O ensaio foi efetuado na temperatura de 80°C. Efetuaram-se determinações de cor ICUMSA e turbidez nas caldas (antes e após tratamento com adsorvente). Ver Tabelas XX a XXVI. Ver figura 1.

## 2.4. Medida de Cor (Cor ICUMSA)

### 2.4.1. Determinação do Brix Refratométrico nas Caldas

Utilizou-se refratômetro Carl Zeiss modelo I, de procedência alemã que permite a leitura de décimos de Brix.

### 2.4.2. Medida de pH das Caldas

A medida é efetuada, colocando-se um eletrodo de vidro combinado, na calda, que é mantida sob agitação (agitador mecânico). As medidas de pH devem ser efetuadas a 20°C. O pH-metro utilizado neste trabalho é marca Procyon modelo PHD-10 digital. O eletrodo de vidro combinado acoplado ao pH-metro é marca Procyon modelo 9155 BN.

### 2.4.3. Medida de Cor das Caldas

A determinação é feita pelo método número 4 da ICUMSA, que é o método oficial para determinar a cor em produtos açucarados (CHOU, 1985; MEAD, 1977; MEAD-CHEN, 1985; MUNDAY et al, 1962 e WEBER, 1975). ICUMSA = International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis.

Em 1978, a ICUMSA (CARPENTER, 1978) reiterou a resolução adotada em 1974, mantendo o método 4 como método oficial para medição de açúcares brancos (VIEIRA, 1982). O método ICUMSA usa comprimento de onda de 420nm, para o açúcar branco e produtos levemente coloridos e um comprimento de onda de 560nm para produtos fortemente coloridos. O método ICUMSA recomenda pH = 7,0 $\pm$ 0,2 para medidas de cor (SOSA, 1988). O método da ICUMSA recomenda que as caldas sejam filtradas. Para caldas feitas no laboratório, a partir de açúcar bruto, a mesma sempre foi submetida a uma filtração à "vácuo", com 0,1% de auxiliar de filtração (diatomito) sobre papel de filtro quantitativo marca Framex. Quando da utilização da calda industrial cedida pela Refinaria União, São Paulo, não foi necessária essa filtração, pois, a mesma já foi submetida a um processo similar em auto-filtro industrial. O pH das caldas é acertado para 7,0 $\pm$ 0,2 com solução de NaOH 0,05N ou HCl 0,05N. A medida da porcentagem de transmitância é efetuada no comprimento de onda de 420nm em espectrofotômetro calibrado com água destilada para acerto de 100% de transmitância. Utiliza-se cubetas ou tubos de 1,2cm de largura ou diâmetro. O índice de atenuação é calculado de acordo com a fórmula:

$$a^*_{420} = -\log T/b.c$$

onde:

$a^*_{420}$ = índice de atenuação

T = % de transmitância da calda a 420nm

b = comprimento do caminho óptico (cm)

c = $\rho$. Brix/100

c = concentração de sólidos total (g/ml)

$\rho$ = densidade aparente

O valor da cor ICUMSA é obtido multiplicando-se o índice de atenuação por 1000. Portanto, cor ICUMSA = $a_{420}$ x 1000. O espectrofotômetro utilizado foi o analógico B 395 da Micronal.

### 2.4.4. Porcentagem de Remoção de Cor

$$\% \text{ remoção de cor} = \frac{\text{cor da calda original} - \text{cor da calda tratada}}{\text{cor da calda original}} \times 100$$

## 2.5. Medida da Turbidez nas Caldas

Resultados obtidos de diferença de leituras de absorbância antes e depois de filtração por membrana estão razoavelmente em concordância com os resultados de leitura da turbidez, medidos pela nefelometria (CHEN, 1985; MOORE, 1968; VOGEL, 1969).

A determinação é feita utilizando-se turbidímetro marca Polilab modelo AP-1000. A medida da turbidez das caldas é feita em comparação com soluções padrão cuja turbidez é conhecida. Acerta-se o pH das caldas para 7,0 ± 0,2. Seleciona-se o padrão de turbidez e a correspondente escala para a amostra e calibra-se o aparelho. Coloca-se a amostra na cubeta e efe-

tua-se a medida da turbidez. dEve-se proceder de maneira idêntica para a suspensão de açúcar bruto original. O resultado é expresso em N.T.U. (unidades nefelométricas de turbidez).

## 2.6. Adsorção de Iodo. Curvas de Adsorção e Isoterma de Freundlich

Para obtenção da isoterma e das curvas de adsorção, inicialmente determinou-se o poder de adsorção em relação ao iodo, dos adsorventes em estudo, baseando-se nos métodos de ensaio da Associação Brasileira de Normas Técnicas - Projeto 2:09.5-018 ABR/1990 e do Projeto P-MB 202 R.

### 2.6.1. Adsorção de Iodo (Determinação)

Determinação: em um frasco esmerilhado, de 400ml, agitar durante 30 minutos, uma quantidade exata de adsorvente, seco a 120°C e passada por peneira ABNT nº 325 e 100ml de solução 0,1N de iodo. Em seguida, filtrar a mistura. Titular o iodo restante com tiossulfato de sódio 0,1N, em 50ml do filtrado.

### 2.6.2. Curvas de Adsorção

Determinada pelo iodo adsorvido (mg) de uma solução 0,1N de iodo, por uma certa quantidade variável de adsorvente (g). Ver Tabela XXX e Figura 2.

### 2.6.3. Isotermas Segundo Freundlich

Apesar de ser empírica, a equação de Fredundlich tem provado ser bastante útil. Esta equação é extremamente útil para avaliar carvões ativados para uma aplicação particular, para estabelecer as condições ótimas de tratamento, para confirmar

a uniformidade de cargas sucessivas de carvão e para muitos outros propósitos (ATLAS CHEMICAL INDUSTRIES, 1963;HASHIMOTO, 1979; HASSLER, 1963; HELBIG, 1946; HIRSCHLER, 1947; HYNDSHAN, 1975; RATNANI, 1980; ROLZ, 1971; SANDERS, 1936; SMISEK, 1970; TEEPLE, 1924). Ver Tabelas XXXI a XXIV e Figura 3.

### 2.6.4. Número de Iodo

Para obtenção do número de iodo, procedeu-se conforme o método de ensaio da Associação Brasileira de Normas Técnicas Projeto 2:09.05-018 ABR/1990.

## 2.7. Adsorção de Fenol

0,25g do material adsorvente seco (120°C ± 8 horas) foi colocado em 100ml de solução de fenol (0,5% peso/volume) e agitado por 24 horas. A suspensão foi filtrada para remover o material adsorvente. O filtrado foi analisado através de espectrofotômetro Beckman DU-70, espectro visível, comprimento de onda X = 502nm, via varredura espectral.

Por diferença entre quantidade de fenol em solução conhecida e análise do filtrado, soube-se a adsorção de fenol pelos materiais em questão. O ensaio de adsorção foi baseado nos experimentos de MONTGOMERY (1991) que trabalhou com adsorção de compostos orgânicos de rejeitos.

## 2.8. Caracterização dos Adsorventes

Os materiais em estudo foram inicialmente caracterizados quanto ao: rendimento, umidade, pH, porcentagem de cinzas,porcentagem de solúveis em água, porcentagem de cinzas insolúveis em água, massa específica aparente, massa específica aparente compactada, porcentagem de materiais voláteis.

### 2.8.1. Rendimento

Foi calculado a partir das quantidades de matérias-primas empregadas, representando a porcentagem de adsorvente, após lavagem e secagem, em relação às matérias-primas secas usadas.

### 2.8.2. Teor de Umidade

Foi determinado, tomando-se uma certa quantidade de amostra do adsorvente e secando-se em estufa a $110^{o}C \pm 5^{o}C$ até peso constante.

### 2.8.3. pH

O pH de um "carvão" pode ser definido como o pH de uma suspensão de carvão em água destilada. Seu valor numérico pode ser afetado pelas condições experimentais, por exemplo: tempo de contato, temperatura da água, relação carvão/água. o pH da maioria dos carvões ativos comerciais é devido às impurezas inorgânicas originais da matéria-prima, ou que foram adicionados durante sua fabricação.

O método para determinação do pH dos carvões, consiste em levar à ebulição uma quantidade determianda de carvão ativo (10g) em 100ml de água destilada e medir o pH da solução filtrada e resfriada (SNELL, 1969).

### 2.8.4. Teor de Cinzas

O teor de cinzas depende do material empregado na obtenção do adsorvente e do procedimento utilizado para a sua obtenção.

O método usado para determinação do teor de cinzas foi o da ASTM D 2866-70. Consiste em calcinar uma certa quantidade de carvão ativo a 650°C ± 25°C, pesando-se o resíduo. A porcentagem de resíduos é o teor de cinzas (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, PART 22, 1970).

### 2.8.5. Teor de Substâncias Solúveis em Água

O teor de substâncias solúveis em água depende da matéria-prima usada e do grau de lavagem efetuado no produto, podendo variar de 0,2% a 4% (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, PART 22, 1970).

O método utilizado para sua determinação consistiu em levar à ebulição 3g da amostra de carvão em 50ml de água destilada. Após fervura por 10 minutos filtrou-se em papel de filtro Whatman nº 40 Ø 9cm, para um balão aferido de 100ml, completando-se o volume; 40ml dessa solução foram evaporados e secos em estufa a 105°C ± 5°C por 4 horas, pesando-se o resíduo. A porcentagem do resíduo é o teor de substâncias solúveis em água (SNELL, 1969).

### 2.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água

Colocar 5g de carvão moído em um frasco de Erlenmeyer de 250ml, adicionar 25ml de HCl concentrado e 75ml de água destilada. Ferver lentamente durante 15 minutos, lavando a parede do frasco durante este período com água destilada. Filtrar e lavar o resíduo com água quente até que fique isento de íon cloreto. Secar o resíduo durante 1 hora a 110°C, esfriar e determinar o peso. Levar o resíduo à mufla, aquecendo lentamente no princípio e aumentando gradativamente a temperatura até 600°C durante 30 minutos no mínimo, resfriar e pesar outra

vez (MEAD, 1977). Pela fórmula seguinte, determina-se a porcentagem de cinzas insolúveis.

$$\% \text{ de cinzas insolúveis} = \frac{\text{Peso do resíduo depois da queima}}{\text{Peso da amostra}} \times 100$$

### 2.8.7. Teor de Matéria Volátil

A porcentagem de matéria volátil foi obtida seguindo o procedimento anterior e utilizando a fórmula:

$$\% \text{ matéria volátil} = \frac{\text{Perda de peso na queima}}{\text{peso da amostra}} \times 100$$

### 2.8.8. Massa Específica Aparente e Massa Específica Aparente Compactada

A massa específica aparente foi obtida utilizando uma proveta de vidro e determinando o peso da amostra em um "exato" volume. A massa específica aparente compactada foi obtida após determinação do peso, conforme procedimento anterior, levando a proveta de vidro até uma bancada e promovendo pancadas no fundo da mesma, até não se observar mais compactação do material, quando então anota-se o volume final.

### 2.8.9. Mufla

A mufla utilizada tanto na caracterização dos adsorventes, assim como para preparar o adsorvente de fuligem foi a mufla da Eletrotérmica Industrial Etil Ltda. com resistência de carbeto de silício.

### 2.8.10. Espécies Químicas (Elementos Químicos)

Os seguintes materiais e determinações foram efetuados nos respectivos aparelhos: (a) bagaço e carvão Riedel "Alemão" - Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, P, Zn| espectrometro de emissão de plasma induzido em argônio, Jarrel Ash modelo 975, atom comp. - K, Li| fotômetro de chama Micronal modelo B-262; S: Espectrofotômetro Varian Série 634; (b) fuligem, carvão "adsorvente" de fuligem e carvão de ossos - Espectometro de plasma induzido em argônio, Spectro Spectroflame, modelo sequencial.

Os materiais sofreram digestão com ácido clorídrico 0,5M, filtração, diluição e após, enviados aos respectivos aparelhos. Os materiais com altos teores de carbono, inicialmente, sofreram uma calcinação na mufla. Na Tavela XXVIII, encontram-se os valores das espécies químicas existentes no bagaço, fuligem, adsorvente de fuligem, carvão de ossos e carvão Riedel "Alemão".

### 2.8.11. Porosidade

Foi medida no Porosímetro de Injeção de Mercúrio - Carlo Erba - série 200, trabalha na pressão de até 2.000 Bars, com capacidade de medir poros com raios de $38.10^{-10}$ a $75.10^{-7}$m(38 a 75.000Å) (FERRAZ, 1989).

# CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## 3.1. Avaliação do Desempenho de Adsorventes quanto ao Descoramento de Calda de Açúcar

A avaliação do desempenho foi determinado pela variação porcentual de cor, relacionando a calda antes e após tratamento. Tabelas VIII a XXVII.

### 3.1.1. Pesquisas Iniciais de Descoramento de Calda

Nesse estudo introdutório, procurou-se um material que fosse resíduo industrial de refinaria que tivesse um poder descorante. Resultados são apresentados nas Tabelas VIII e IX.

### 3.1.2. Variação de Composição do Adsorvente e da Temperatura de Ativação

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a influência do teor de diatomito no adsorvente quanto ao poder de descoramento de calda de açúcar. Realizado também com o objetivo de verificar a influência da temperatura de ativação no adsorvente quanto ao poder de descoramento de calda de açúcar. Resultados são apresentados nas Tabelas X, XI, XIV e XV.

### 3.1.3. Variação do Tempo de Ativação

Este estudo foi realizado com o objetivo de varificar a influência do tempo de ativação para uma certa composição de adsorvente quanto ao poder de descoramento de calda de açúcar. Resultados são apresentados na Tabela XII.

### 3.1.4. Variação da Temperatura de Ativação

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a influência da temperatura de ativação quanto ao poder de descoramento de calda de açúcar. Resultados são apresentados nas Tabelas X, XI e XIII.

### 3.1.5. Variação da Quantidade de Adsorvente e do Tipo de Adsorvente

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar o descoramento da calda de açúcar variando a quantidade de adsorvente e utilizando adsorventes diferentes. Os ensaios dos adsorventes foram em suspensão por agitação mecânica. Resultados são apresentados nas Tabelas XVI e XVII.

### 3.1.6. Obtenção do Adsorvente AH e Estudo do Seu Poder Descorante

Escolhida a composição do adsorvente AH o mesmo foi estudado quanto ao seu poder adsorvente (descorante) tanto quanto usado em suspensão ou quando usado como leito fixo. Resultados são apresentados nas Tabelas XVIII, XXI, XXVI e XXVII.

### 3.1.7. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorventes em Suspensão

O estudo foi realizado com o objetivo de relacionar poder de descoramento com adsorventes em suspensão (fuligem, adsorvente de fuligem AH carvão de osso, carvão alemão). Resultados são apresentados na Tabela XXVII.

### 3.1.8. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorventes como Leito Fixo

O estudo foi realizado com o objetivo de relacionar poder de descoramento entre dois adsorventes distintos com leito fixo (adsorvente de fuligem AH e carvão de osso). Resultados são apresentados nas Tabelas XVIII, XXI,XXII, XXIII, XXIV, XXV e XXVI.

### 3.1.9. Descoramento de Calda de Açúcar com o Adsorvente AH Calcinado a 900°C

O adsorvente AH calcinado a 900°C e usado como suporte. Resultado do seu uso como descorante encontra-se na Tabela XX.

### 3.1.10. Efeito da Variação do Fluxo de Calda de Açúcar na Coluna de Leito Fixo

Resultados dos efeitos da variação do fluxo de calda de açúcar na coluna de leito fixo em relação ao descoramento da calda encontram-se nas Tabelas XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV,XXV e XXVI. Os adsorventes utilizados foram AH e carvão de ossos.

## 3.2. Turbidez de Calda de Açúcar

Resultados dos testes de turbidez são apresentados nas Tabelas X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXVIII, XXIV, XXV, XXVI e XXVII.

## 3.3. Adsorção de Iodo

Quatro amostras de adsorventes foram usadas: fuligem, adsorvente AH carvão de osso, carvão

alemão. Os resultados de adsorção de iodo são apresentados nas Tabelas XXIX e XXX.

### 3.4. Número de Iodo

As mesmas amostras do ítem 3.3, foram usadas. Resultados são apresentados na Tabela XXXV.

### 3.5. Curvas de Adsorção

Foram usadas as mesmas amostras do ítem 3.3. Resultados são apresentados na Figura 2.

### 3.6. Isotermas de Adsorção Segundo Freundlich

Foram usadas as mesmas amostras do ítem 3.3. Valores para construção da isoterma encontram-se nas Tabelas XXXI,XXXII,, XXXIII e XXXIV. As isotermas são apresentadas na Figura 3.

### 3.7. Adsorção de Fenol

Foram usadas as mesmas amostras do ítem 3.3. Resultados são apresentados na Tabela XXXVI.

### 3.8. Caracterização dos Adsorventes

Nesta etapa as amostras de adsorventes (fuligem, adsorvente AH carvão de osso, carvão alemão) foram caracterizadas segundo: rendimento, teor de umidade,pH, teor de cinzas, teor de substâncias solúveis em água, teor de cinzas insolúveis em água, teor de materiais voláteis, massa específica aparente, massa específica aparente compactada. Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.1. Rendimento

Adsorvente AH:- rendimento baseado em relação às matérias-primas: fuligem, diatomito, bentonita e ácido ortofosfórico (base seca). Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.2. Teor de Umidade

Varia de acordo com o processo de obtenção da amostra, secagem anterior à determinação e ao condicionamento da mesma. Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.3. pH

Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.4. Teor de Cinzas

Expressa a quantidade de sais inorgânicos na amostra. Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.5. Teor de Substâncias Solúveis em Água

Expressa a quantidade total de materiais solúveis em água, seja material orgânico ou inorgânico (cinzas). Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água

O resultado expressa a quantidade de sais inorgânicos insolúveis em água. Pela diferença da cinza insolúvel em relação à cinza total, temos a quantidade de cinza solúvel. Podemos relacionar material solúvel com cinza solúvel. Resultados são apresentados na Tabela VII.

### 3.8.7. Teor de Matéria Volátil

O teor relaciona-se com a matéria volátil na queima. Resultados são apresentados na Tabela VII. A fórmula apresentada no Capítulo Materiais e Métodos, despreza a quantidade de materiais voláteis solúveis. Por aproximação a porcentagem de material volátil será a porcentagem de carbono da amostra. Os resultados encontram-se na Tabela VII.

### 3.8.8. Massa Específica Aparente e Massa Específica Aparente Compactada

Pelos valores apresentados na Tabela VII podemos observar as expressivas diferenças de massa específica aparente, antes e após compactação dos adsorventes em estudo.

### 3.8.9. Espécies Químicas

Na Tabela XXVIII é apresentado um resultado de análise, efetuada em um espectrometro de plasma de argônio, dos materiais: bagaço de cana-de-açúcar, fuligem, adsorvente de fuligem, carvão de ossos, carvão "alemão".

A complementação das análises foram efetuadas nos equipamentos: fotômetro de chama e espectrofotômetro.

### 3.8.10. Porosidade

Nas Figuras 4 e 5, são apresentados, respectivamente os resultados da distribuição do volume de poros dos adsorventes, carvão de ossos e do adsorvente de fuligem AH.

# CAPÍTULO 4

# DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo deste Capítulo é de discutir os resultados obtidos e já apresentados no Capítulo anterior tanto no que se refere,ao processo de obtenção de adsorvente, ao seu poder descorante, poder adsorvente e à sua caracterização.

## 4.1. Avaliação do Desempenho do Adsorvente Quanto ao Descoramento de Calda de Açúcar

### 4.1.1. Pesquisas Iniciais de Descoramento de Calda de Açúcar

Discussão da Tabela VIII:- (a) O "adsorvente" obtido, partindo-se de fuligem misturada com 3% de açúcar bruto, compactado, seco e ativado na mufla (amostra A), mostrou não possuir nenhum poder de descoramento de calda de açúcar. Essa formulação e processamento foi descartado. (b) O "adsorvente" obtido, partindo-se de fuligem, mistura filtrante de auto-filtro, compactada, seca e ativada na mufla (amostra B), mostrou não possuir nenhum poder de descoramento de calda de açúcar. Essa formulação e processamento foi descartado.

Discussão da Tabela IX:- O adsorvente "A" mostrou não possuir nenhum poder de descoramento. Essa formulação e processamento foi descartado. O adsorvente "B" mostou um pequeno poder de descoramento. A formulação precisava sofrer uma alteração. O adsorvente "C" mostrou possuir um bom poder de descoramento. O ácido fosfórico agiu como um agente químico ativante. Vários pesquizadores já utilizaram o ácido fosfórico como agente químico ativante para obtenção de carvão ativo (HASSLER, 1963).

O adsorvente "D" mostrou possuir um bom poder de descoramento. O adsorvente "E" mostrou possuir um bom poder de descoramento. Pelos resultados das Tabelas VIII e IX, a formulação de um adsorvente contendo fuligem, diatomito e ácido fosfórico apresentava um razoável poder de descoramento de calda de açúcar.

### 4.1.2. Variação da Composição do Adsorvente e da Temperatura de Ativação

#### 4.1.2.1. Verificar a Influência do Teor de Diatomito no Adsorvente no Poder de Descoramento de Calda (Adsorvente em Suspensão por Agitação)

Nas condições de ensaio, podemos observar pela Tabela X, que, inicialmente o poder de descoramento teve uma tendência a permanecer constante (aumento muito pouco significativo) com o aumento do teor de diatomito; aumentando mais esse teor, o poder de descoramento chegou a um mínimo e aumentou outra vez, conforme o aumento do teor de diatomito.

Nas condições do ensaio, podemos observar pela Tabela XI, que existe um teor de diatomito intermediário onde podemos obter um descoramento bastante razoável. Os adsorventes mencionados nas Tabelas X e XI foram obtidos na mesma temperatura de ativação mas com tempos diferentes. Duas amostras obtidas em tempos maiores, foram as que apresentaram poderes de descoramento maiores, apresentando 81 e 83 de variação porcentual de cor.

Nas condições de ensaio, podemos observar pela Tabela XIV, que, ao diminuir o teor de ácido ortofosfórico (agente

químico ativante) na formulação do adsorvente, observou-se uma diminuição no poder descorante. Nas condições do ensaio, podemos observar pela Tabela XV, que, quando na formulação, não é colocado ácido fosfórico ou quando o seu teor na formulação é muito reduzido, o adsorvente obtido apresenta um porcentual de redução de cor muito baixo.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas X, XI, XIV e XV observamos que o ácido fosfórico é importante na formulação do adsorvente, e que existe uma relação intermediária diatomito/fuligem na formulação que possibilita a obtenção de um adsorvente com um razoável poder de descoramento. Observamos também que o processamento que possibilitou a obtenção de um absorvente com melhor desempenho nesses testes iniciais foi realizado na temperatura de 750°C pelo tempo de 1 hora e 45 minutos.

### 4.1.3. Variação do Tempo de Ativação

Tabela XII apresenta os resultados de ensaio de descoramento de calda por adsorventes obtidos com mesma formulação e procedimento mas por tempo de ativação diferente.

Os adsorventes que apresentaram melhores resultados foram os obtidos com tempos de 30 e 50 minutos.

### 4.1.4. Variação da Temperatura de Ativação

Tabela XII apresenta os resultados de ensaio de descoramento de calda por adsorventes obtidos com mesma formulação e procedimento mas por temperatura de ativação diferente.

A temperatura de 550°C foi a que apresentou melhor resultado, o adsorvente obtido nessa temperatura promoveu um por-

centual de descoramento igual a 52. Nas Tabelas X e XI, observamos que existem adsorventes obtidos a 750°C apresentando porcentual de descoramento igual a 83; 81; 59; 58; 56 e 51.

### 4.1.5. Variação da Quantidade e do Tipo de Adsorvente (Adsorventes em Suspensão por Agitação)

Comparando as Tabelas XVI e XVII podemos chegar a duas conclusões.

1ª) Aumentando a proporção de adsorvente em relação à calda, aumentamos o descoramento porcentual.

2ª) O adsorvente de fuligem obteve porcentual de descoramento bem próximo ao do carvão de osso.

### 4.1.6. Obtenção do Adsorvente AH (Adsorvente Final) e Estudo do seu Poder Descorante (Suspensão por Agitação)(Coluna de Leito Fixo)

Após observação dos resultados anteriores, resolveu-se fazer a composição final do adsorvente e sua respectiva obtenção (AH = adsorvente final). Decidiu-se manter a relação mássica como sendo 1 de fuligem, 1 de ácido fosfórico e 1 de diatomito, utilizando 8% de bentonita para auxiliar na aglomeração quando da obtenção de adsorvente granulado.

A relação acima foi a escolhida pois, de acordo com a Tabela X, o adsorvente obtido com a mesma, foi a que deu melhor resultado; com a Tabela XI deu o segundo melhor resultado; com a Tabela XII ótimos resultados; com a Tabela XIII ótimos resultados; com a Tabela XIV deu melhor resultado; com a Tabela XV deu melhor resultado.

Foi realizado um aquecimento em fases, quando da "ativa-

ção térmica", para um melhor controle do ciclo térmico. A temperatura máxima foi de 550°C com o objetivo de economia de energia.

#### 4.1.6.1. Adsorvente AH (Final) como Leito Fixo em uma Coluna

OBSERVAÇÕES:

Tabela XVIII:- Houve um descoramento porcentual da calda igual a 23%.

Tabela XXI:- Foram realizados 4 ensaios: (1) não houve descoramento; (2) descoramento porcentual de 38; (3) não houve;(4) 50% de descoramento.

Tabela XXVI:- Foram realizados 6 ensaios; descoramentos porcentuais iguais a: (1) 57; (2) 67; (3) 67; (4) 66; (5) 72 e (6) 61. Os valores de transmitância são médias de três leituras.

#### 4.1.6.2. Adsorvente AH (Final) (Suspensão por Agitação)

OBSERVAÇÕES:

Tabela XIX:- Houve um descoramento porcentual da calda igual a 60.

Tabela XXVII:- Houve um descoramento porcentual da calda igual a 37. Os valores de transmitância são médias de três leituras.

### 4.1.7. Ensaios de Descoramento da Calda Utilizando Adsorvente em Suspensão por Agitação

Foram realizados ensaios usando os adsorventes: adsorvente de fuligem AH (final), fuligem, carvão de osso, carvão alemão.

OBSERVAÇÕES:

Tabela XXVII:- Quanto ao descoramento de calda: (1) o tratamento com fuligem promoveu um aumento de cor; (2) o descoramento com adsorvente de fuligem foi muito próximo do efetuado com carvão de osso (37% e 40%). Praticamente, propriedades iguais quanto ao descoramento de calda; (3) o carvão alemão foi o que apresentou o melhor resultado (68%). Os valores de transmitância são médias de 3 leituras.

### 4.1.8. Ensaios de Descoramento de Calda Utilizando Adsorvente como Leito Fixo

Foram realizados ensaios utilizando dois adsorventes: adsorvente de fuligem AH (final) e carvão de osso. Observações quanto ao potencial de descoramento:

Tabela XVIII:- Adsorvente de fuligem = 23%.

Tabela XXI:- Adsorvente de fuligem = 0%; 38%; 0% e 50%.

Tabela XXII:- Carvão de osso = 46%; 50%; 43%; 34%; 32% e 34%.

Tabela XXIII:- Carvão de osso = 20%; 36%; 5%; 22% e 36%.

Tabela XXIV:- Carvão de osso = 34% e 52%.

Tabela XXV:- Carvão de osso = 56%; 83%; 80% e 86%.

Tabela XXVI:- Carvão de fuligem = 57%; 67%; 67%; 66%; 72% e 61%.

Desprezando os ensaios onde não houve descoramento, podemos salientar (o aumento de cor foi considerado como descoramento % igual a 0): para o carvão de osso o maior porcentual de descoramento foi de 86% o menor foi de 5%; a média foi de 44% considerando 17 ensaios; média de 46% considerando 16 ensaios e desprezando o descoramento % de 5.

Para o adsorvente de fuligem AH (final) o maior porcen

tual foi de 72%; o menor foi de 23%; a média foi de 55% considerando 9 ensaios. Podemos considerar que nesses ensaios, o poder de descoramento de calda do carvão de fuligem quase aproxima-se do carvão de osso. Os valores de transmitância são médias de 3 leituras.

### 4.1.9. Descoramento de Calda de Açúcar com Adsorvente AH (Final) Queimado a 900°C (Calcinado)

Pela Tabela XX podemos verificar que o descoramento da calda, utilizando o adsorvente AH queimado (calcinado)a 900°C foi inexpressivo dando resultados de 10%; 6%; 4% e até um ensaio sem nenhum descoramento.

Esse material foi utilizado como suporte em coluna de leito fixo em alguns ensaios de descoramento. Na temperatura utilizada para calcinação (900°C), o adsorvente perdeu todo o seu poder de descoramento. Os valores de transmitância são médias de 3 leituras.

### 4.1.10. Efeito da Variação de Fluxo de Calda na Coluna de Leito Fixo no Descoramento da Calda

Evidentemente, o aumento do fluxo de calda na coluna de leito fixo, tende a diminuir o seu descoramento, pois, acarreta uma diminuição no tempo de contato, calda-adsorvente.

O ensaio desse ítem, não foi com a preocupação de relacionar fluxo x descoramento, mas sim de visualizar se realmente o adsorvente de fuligem poderia ser utilizado em coluna de leito fixo.

Existem outros fatores importantes que estão ligados à eficiência de descoramento em coluna de leito fixo; um dos fa

tores é a altura do adsorvente dentro da coluna; um outro fator é a lavagem do adsorvente na coluna, quando do início da operação de adsorção, isto vale para carvão de ossos e pelos resultados de ensaios, vale também para o adsorvente de fuligem AH.

Existem outros fatores também importantíssimos quando da operação de descoramento nas colunas, por exemplo temperatura e concentração da calda, mas que não serão discutidos nesse presente trabalho.

A lavagem do carvão de osso nas colunas de adsorção é uma operação preconizada nas refinarias. De acordo com os pesquisadores (DEITZ, 1961), essa lavagem é efetuada para eliminar partículas finais de carvão de osso e também para remover partículas solúveis do material. Observações nos ensaios, possibilitaram a conclusão de que deve haver outra influência da lavagem, além de remoção de finos e materiais solúveis. Posteriormente, nesse mesmo Capítulo, será feita uma discussão complementar do ítem 4.1.10.

## 4.2. Turbidez de Calda de Açúcar

A utilização de adsorvente para diminuição de turbidez de calda foi uma preocupação secundária. Quando utilizamos calda fornecida pela Refinaria União, a mesma já foi filtrada na indústria e por isso já apresenta um teor pequeno de materiais dispersos.

Alguns ensaios de medida de turbidez foram feitos com caldas obtidas no laboratório e as mesmas não foram filtradas antes de serem tratadas pelos adsorventes, com o objetivo de ve

rificar as propriedades de filtrabilidade das mesmas e possível eliminação de material disperso. Por facilidade, será comentado só os resultados expressivos de diminuição de turbidez.

A Tabela X, apresenta diminuição de turbidez de 17,5U.N. para até 4,9U.N. Tabela XI (adsorvente de fuligem), apresenta diminuição de 31,0U.N. para até 7,9U.N. Tabela XII (adsorvente de fuligem), apresenta diminuição de 29,5U.N para até 2,4U.N. Tabela XIII (adsorvente de fuligem), apresenta diminuição de 30,0U.N. para até 4,1U.N. Tabela XIV (adsorvente de fuligem), apresenta diminuição de 23,0U.N. para até 4,2U.N.Tabela XV (adsorvente de fuligem), apresenta diminuição de 9,0U.N. para até 2,7U.N. Tabela XVI (adsorvente de fuligem) apresenta diminuição de 3,9U.N. para até 2,0U.N. Tabela XVII (carvão de osso), apresenta diminuição de 3,9U.N. para até 2,7U.N. Tabela XXIII (carvão de osso), apresenta diminuição de 16,0U.N. para até 5,0U.N. Tabela XXV (carvão de osso),apresenta diminuição de 2,0U.N. para até 1,2U.N. Tabela XXVI (adsorvente de fuligem), apresenta diminução de 2,2U.N. para até 1,0U.N.

Percebemos que existe um porcentual muito grande de diminuição de turbidez, quando a calda original possui um teor muito grande de material disperso. O diatomito na formulação do adsorvente deve auxiliar na filtrabilidade do produto final.

## 4.3. Adsorção de Iodo

Para os ensaios de adsorção de iodo, utilizamos quatro adsorventes: (1) fuligem; (2) adsorvente de fuligem; (3) carvão de osso e (4) carvão alemão.

Na Tabela XXIX temos, volume gasto de tiossulfato de sódio para titular iodo não adsorvido pelo adsorvente do ensaio. Na Tabela XXX temos quantidade de iodo adsorvido pelo adsorvente do ensaio. Ver Figuras 2 e 3.

O carvão alemão foi o que apresentou uma grande eficiência na adsorção de iodo. Para quantidades até o redor de 0,9g de adsorvente para 100 ml de solução de iodo o carvão de osso foi o segundo melhor adsorvente. Para quantidade de 0,05g de adsorvente para 100 ml de solução de iodo, carvão de fuligem e fuligem, tiveram o mesmo poder de adsorção. Podemos resumir: para qualquer quantidade de adsorvente, o carvão alemão foi o que sempre apresentou a melhor eficiência de adsorção.

Para quantidades acima de 0,9g de adsorvente para 100 ml de solução de iodo, a fuligem foi o que apresentou a segunda melhor eficiência de adsorção. Para quantidades acima desta mesma relação, o carvão de osso foi o que apresentou a terceira melhor eficiência de adsorção. Para quantidades acima de 0,3g de adsorvente para 100 ml de solução de iodo, o adsorvente de fuligem foi o que apresentou a pior eficiência de adsorção. Carvão de osso, carvão de fuligem e fuligem tiveram eficiências de adsorção bastante próximas.

## 4.4. Número de Iodo

De acordo com o projeto 2:09.05-018 ABR/1990 da Associação Brasileira de Normas Técnicas o método baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por uma grama de carvão ativado pulverizado quando a concentração do filtrado residual é 0,02N.

Foram feitos ensaios de quatro adsorventes, os mesmos do

ítem 4.3. De acordo com a Tabela XXXV temos os seguintes números de iodo: carvão alemão = 788; carvão de osso = 29; carvão de fuligem = 4 e fuligem = 7.

## 4.5. Curvas de Adsorção

Foram feitos ensaios para os mesmos adsorventes do ítem anterior. As quantidades de iodo adsorvido por quantidades variáveis de adsorventes empregados foram utilizadas para construção das curvas de adsorção de iodo (Tabelas XXIX e XXX). Ver Figura 2. Os resultados já foram discutidos no ítem 4.3.

## 4.6. Isotermas Segundo Freundlich

As quantidades de iodo adsorvido por quantidades variáveis de adsorventes empregadas, foram utilizadas para a construção das isotermas segundo Freundlich (Figura 3). Vários valores foram calculados e tabelados para possibilitar a construção de cada isoterma. Tabela XXXI - adsorvente de fuligem; Tabela XXXII - adsorvente de carvão ativo de fuligem (AH); Tabela XXXIII - adsorvente de carvão de osso; Tabela XXXIV - adsorvente de carvão alemão. Os resultados já foram discutidos no ítem 4.3.

## 4.7. Adsorção de Fenol

Testes de adsorção de fenol foram realizados em cada uma das amostras de adsorvente: fuligem; adsorvente de fuligem (AH = final); carvão de osso e carvão alemão. Pelos resultados apresentados na Tabela XXXVI, podemos observar que, o carvão alemão foi o que mais adsorveu fenol (277 ppm), em seguida foi a fuligem (119 ppm), em terceiro foi o adsorvente de fuligem(AH=final-55 ppm) e por último foi o carvão de osso (31 ppm).

## 4.8. Caracterização Inicial dos Adsorventes

Os adsorventes fuligem, adsorvente de fuligem AH(final), carvão de osso e carvão alemão foram inicialmente caracterizados por: rendimento, umidade, pH, teor de cinzas, substâncias solúveis em água, materiais não solúveis, cinzas insolúveis em água, teor de material volátil, porcentagem de carbono, massa específica aparente e massa específica aparente compactada. Ver Tabela VII.

### 4.8.1. Rendimento

Fuligem:- O rendimento de produção de fuligem em relação à quantidade de bagaço de cana-de-açúcar queimada é de 0,1%. Valores fornecidos pela Refinaria União-Limeira são: 450 toneladas de bagaço de cana-de-açúcar queimadas por dia; 450 kilos de fuligem são produzidas por dia.

Fuligem:- O rendimento de produção de adsorvente de fuligem AH (final) foi de 63%, considerado em base seca.

### 4.8.2. Umidade

Carvão alemão = 1,0%; carvão de osso = 1,1%; adsorvente de fuligem AH (final) = 1,2%. O teor de umidade do adsorvente de fuligem depende da eficiência da secagem final no processo de obtenção e acondicionamento.

Fuligem:- A umidade inicial foi de 25% (média de 3 amostragens). Essa umidade depende muito da amostragem na Refinaria. A umidade da fuligem que foi processada para obtenção do adsorvente é de 2,0%.

### 4.8.3. pH

| pH | Adsorvente |
|---|---|
| 6,2 | Fuligem |
| 7,2 | Adsorvente de Fuligem AH |
| 7,5 | Carvão de Ossos |
| 11,0 | Carvão Alemão |

O pH do adsorvente pode estar relacionado com as matérias-primas, agente ativante, temperatura de ativação mas não devemos esquecer que a eficiência da lavagem final do adsorvente tem muito a haver com o pH do material adsorvente. O carvão alemão possui característica básica, a sua matéria-prima carbonácea é muito diversa das outras matérias-primas utilizadas nos outros adsorventes em questão.

### 4.8.4. Teor de Cinzas

O teor de cinzas, expressa o procentual de material inorgânico nas amostras. Temos: carvão alemão - 4,4%; carvão de ossos - 87,4%; adsorvente de fuligem AH (final) - 86,5%; fuligem - 42,6%. Observamos que o carvão alemão possui uma quantidade mínima de cinzas, a fuligem possui uma quantidade razoável de material inorgânico, o adsorvente obtido dessa fuligem, tem esse teor aumentado, pela adição de diatomito e ácido fosfórico. O teor de inorgânico do carvão de osso é altíssimo, pois, o mesmo possui uma quantidade muito grande de fosfato de cálcio e outros sais inorgânicos. Esses resultados, são médias de três ensaios.

### 4.8.5. Substâncias Solúveis em Água

Quantidade Total de Materiais Não Solúveis:- % solúveis

em água, expressa o teor de materiais orgânicos ou inorgânicos que por ventura venham a ser solubilizados pela água, nas condições do ensaio. Os resultados são médias de três ensaios.

Temos os resultados: carvão alemão = 0,2%; carvão de ossos = 1,0%; adsorvente de fuligem = 0,5%; fuligem = 13,6%. A quantidade de solúveis em água do carvão alemão é mínima, isto salienta mais a afirmativa de que esse carvão adsorvente é de altíssima qualidade.

O carvão de osso possui uma quantidade maior de solúveis, isto salienta a necessidade de uma lavagem inicial nas colunas de adsorção, processo que é preconizado em todas as Refinarias do mundo.

A quantidade de solúveis no adsorvente de fuligem AH´´ é razoável, podendo reduzir esse teor, melhorando a eficiência de lavagem final.

A quantidade de solúveis na fuligem é altíssima,valor esse já esperado, pois, a cana-de-açúcar possui muitos sais minerais (teor esse relacionado com o solo e com processo de adubação do mesmo); alguns desses materiais inorgânicos permanecem no bagaço de cana e continuam quando o mesmo é queimado e utilizado como combustível. Os valores são médias de três ensaios.

### 4.8.6. Teor de Cinzas Insolúveis em Água

O teor de materiais inorgânicos (cinzas) insolúveis em água dos adsorventes ensaiados são: carvão alemão = 4,2%; carvão de ossos = 86,4%; adsorvente de fuligem AH (final)=86,0%; fuligem = 29,0%. O carvão de ossos e o adsorvente de fuligem AH (final) possuem teores bastante elevados de materiais inorgânicos insolúveis em água. Os valores indicados, são médias de três ensaios.

### 4.8.7. Teor de Materiais Voláteis

% de carbono para o cálculo desses teores, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\% \text{ material volátil} = \frac{\text{perda de peso na ignição}}{\text{peso da amostra}} \times 100$$

Pelos procedimentos nos ensaios, foram introduzidos erros, pois, pode haver material orgânico que foi disperso ou emulsionado na lavagem do adsorvente. Erros pequeníssimos para carvão alemão, carvão de ossos e adsorvente de fuligem(teores baixíssimos de solúveis em água).

Erro maior ocorreu para o cálculo da fuligem, pois, possui uma porcentagem razoável de solúveis, 13,6%. Para o estudo em questão, um valor aproximado já é suficiente, pois, o que interessa nesse ítem não é um valor absoluto e sim um valor relativo entre os adsorventes. Temos então, os seguintes valores de porcentagem de materiais voláteis: carvão alemão = = 95,6%; carvão de ossos = 12,6%; adsorvente de fuligem AH final = 13,5%; fuligem = 57,3%.

Conforme MEAD, 1977, a fórmula apresentada pode ser interpretada como fornecendo a % de carbono. Teríamos então as seguintes % de carbono: carvão alemão = 9,6%; carvão de ossos = 12,6%; adsorvente de fuligem AH = 13,5%; fuligem=57,3%, quantidades essas, aproximadas. Os valores de % de carbono para carvão alemão (carvão ativo) e carvão de ossos (carvão animal), obtidos nos ensaios estão bastante coerentes com os valores fornecidos nas referências consultadas.

### 4.8.8. Massa Específica Aparente

Massa Específica Aparente Compactada:- Conforme Tabela

VII, temos os seguintes valores (a) Massa específica aparente carvão alemão = 0,28g/ml; carvão de ossos = 0,81g/ml; adsorvente de fuligem = 0,36g/ml; fuligem = 0,15g/ml. Podemos observar que existe uma diferença muito grande entre as massas específicas. (b) Massa específica aparente compactada: carvão alemão = 0,41g/ml; carvão de ossos = 0,94g/ml; adsorvente de fuligem AH = 0,59g/ml; fuligem = 0,26g/ml. Observamos que, após compactação, continua a haver diferença apreciável entre as massas específicas.

Podemos relacionar as massas específicas aparente, antes e após compactação e determinarmos diferenças entre as mesmas:

| | Compactada | Não Compactada | = | Diferença |
|---|---|---|---|---|
| Carvão alemão | 0,41 | 0,28 | = | 0,13 |
| Carvão de osso | 0,94 | 0,81 | = | 0,13 |
| Adsorvente de fuligem AH | 0,59 | 0,36 | = | 0,23 |
| Fuligem | 0,26 | 0,15 | = | 0,11 |

### 4.8.9. Espécies Químicas

Pela Tabela XXVIII, temos: o bagaço é rico em potássio.A fuligem é rica em cálcio, magnésio, ferro, zinco e alumínio. O adsorvente de fuligem é rico em cálcio, magnésio, ferro,zinco e alumínio. O carvão de osso é rico em cálcio e alumínio.O carvão "alemão" Riedel é rico em potássio, cálcio, magnésio, alumínio e lítio.

### 4.8.10. Porosidade

Pelas Figuras 4 e 5 podemos comentar: o volume total de poros ($m^3/g$) do adsorvente de fuligem AH é bem maior do que o do carvão de ossos (0,78 contra 0,23).

O raio médio (m) dos poros do adsorvente de fuligem AH é bem maior do que o raio médio dos poros do carvão de ossos ($144.10^{-10}$ contra $74.10^{-10}$).

O carvão de ossos possui duas faixas distintas de distribuição de porosidade (bimodal), existindo mesoporos e macroporos.

O adsorvente de fuligem AH possui predominância de macroporos.

## 4.9. Discussão Complementar do Ítem 4.1.10. Efeito da Variação de Vazão de Calda na Coluna de Leito Fixo no Descoramento da Calda

Nos ensaios de descoramento de calda de açúcar em colunas, muitas vezes foram efetuadas diminuições da vazão de calda, sem contudo conseguir um aumento de descoramento da mesma. Isso pode ser explicado pelo fato de que a altura do leito fixo nos testes, serem muito grandes.

# CAPÍTULO 5

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES

## 5.1. Conclusões Parciais

Considerando as condições experimentais nas quais o presente trabalho foi realizado, pode-se concluir e sugerir:

A mistura filtrante de auto-filtro não serviu para a obtenção de material adsorvente e/ou descorante. Deve-se procurar alternativas para o uso desse resíduo industrial. Não se pode afirmar que esse material não serve como matéria-prima para obtenção de adsorvente e/ou descorante.

O uso de ácido fosfórico foi de vital importância nas formulações dos adsorventes. O mesmo atuou como um agente químico ativante.

Uma quantidade correta de diatomito na formulação do adsorvente, possibilita a obtenção de um razoável adsorvente e/ou descorante. O diatomito aumenta o teor da matriz inorgânica do material, tende também a melhorar a filtrabilidade.

O tempo de ativação na mufla é importantíssimo, deve-se determinar o tempo mínimo ideal, com o intúito de obter um bom "adsorvente" com um gasto mínimo de tempo e energia.

A temperatura na mufla é importantíssima, deve-se determinar a temperatura mínima ideal, com o intúito de obter um bom "adsorvente" com um gasto mínimo de tempo e energia. Existe também, a facilidade de se trabalhar em temperaturas inferiores a 600°C, de modo a evitar também a corrosão dos materiais dos equipamentos.

Aumentando a relação adsorvente/calda, melhoramos tanto o desempenho quanto o descoramento e/ou a adsorção. Evidentemente, quanto maior for essa relação, maior é o valor "preço" gasto por massa de material processado.

O adsorvente AH mostrou desempenho razoável em vários ensaios:

**Como Leito Fixo em Coluna:-** A utilização do adsorvente de fuligem AH para descoramento de calda de açúcar teve um desempenho em alguns ensaios, próximo ao do carvão de ossos (72% x x 86%).

**Suspensão por Agitação:-** O adsorvente de fuligem AH teve um desempenho idêntico ao do carvão de ossos (37% e 40%), quanto ao descoramento de calda. O carvão alemão teve um desempenho bem melhor (60% de diminuição de cor).

**Lavagem do Adsorvente na Coluna:-** Foi observado, que uma lavagem com água no adsorvente (carvão de ossos) e adsorvente de fuligem AH) quando do início do processo de adsorção, melhora muito a eficiência da descoloração de calda de açúcar. A hipótese proposta é de que existe algo mais nessa lavagem inicial além da eliminação de finos, retirada de soluções e melhora no empacotamento do leito. Essa lavagem inicial deve promover uma eficiência na hidrólise do íon fosfato da hidroxiapatita:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 4|Ca_2(HPO_4)(OH)_2| + 2Ca^{++} + 2HPO_4^{2-}$$

$$Ca_2(HPO_4)(OH)_2 \longrightarrow 2Ca^{++} + HPO_4^{--} + 2\ OH^-$$

Essa hidrólise inicial deve ocorrer com menos eficiência quando já no início do processo, alimentamos as colunas com calda de açúcar sem fazer uma lavagem inicial com água.

Pela variação ou seja, pela diminuição de turbidez da calda de açúcar, em alguns ensaios, podemos concluir que o material "adsorvente AH" poderia ser utilizado como material filtrante. O inconveniente, seria a diminuição da usa vida útil como adsorvente por obstruções de superfícies, poros, centros ativos ou até trocas iônicas não necessárias.

O carvão alemão apresentou uma eficiência altíssima em relação à adsorção de iodo.

Sendo o ensaio do número de iodo, bastante exigente,quanto ao conteúdo de iodo no filtrado residual, o único adsorvente utilizado que merece destaque é o carvão alemão.

Pelas curvas de adsorção, podemos concluir, o carvão alemão é um ótimo adsorvente para o iodo. O carvão de osso, carvão de fuligem AH e a fuligem, possuem poderes de adsorção quanto ao iodo, bastante próximos, tendendo a ser iguais em algumas condições.

Pelas isotermas, podemos concluir, os quatro adsorventes ensaiados seguem a equação de Freundlich (ver gráfico log-log), praticamente temos quatro retas. As isotermas dão uma boa indicação da capacidade de adsorção dos materiais. A eficiência relativa de diferentes adsorventes é diretamente proporcional ao valor de x/m medido em concentrações idênticas de solução remanescente.

Pelos ensaios de adsorção de fenol, podemos concluir, o carvão alemão é um ótimo adsorvente de fenol; a fuligem é um bom adsorvente de fenol. O carvão de ossos é um péssimo adsorvente de fenol, perdendo até para o adsorvente de fuligem AH. A fuligem bruta pode ser aproveitada como um material para tratamento de águas residuárias que contenham fenol.

O rendimento de obtenção do adsorvente de fuligem AH foi ótimo, isso leva a supor que a utilização de agente ativante venha a diminuir a formação de compostos voláteis. Um melhor controle de tempo e temperatura de ativação possibilitaria um rendimento maior. Pode-se realmente concluir que a utilização de agente ativante venha a diminuir a velocidade de pirólise e aumentar a obtenção de carbono, pois, diminui a formação de alcatrões e a quantidade da fase aquosa no destilado (ácido acético, metanol e outros).

A umidade do adsorvente AH (1,2%) é bastante razoável, podendo ser melhorada por uma melhor eficiência de secagem e acondicionamento.

O pH do adsorvente AH está numa faixa ótima, ao redor de 7,2. É bom lembrar que esse valor depende muito da eficiência da lavagem final, além do processo químico da sua obtenção. o pH do carvão ativo Riedel "alemão" possui característica básica, pois, o material carbonáceo, agente químico ativante e processo de lavagem provavelmente não foram os mesmos usados nesse trabalho experimental.

O teor de cinzas do adsorvente AH é alto, bem próximo ao do carvão de ossos, isso está de acordo com o propósito do presente trabalho, que foi o de produção ou seja obtenção de um material com uma matriz inorgânica.

O adsorvente AH apresentou um ótimo teor de solúveis em água (0,5%) só perdendo para o excelente carvão alemão (0,2%). Melhora na eficiência da lavagem final poderia melhorar mais ainda a qualidade do adsorvente em questão.

Quanto ao teor de cinzas insolúveis, o adsorvente AH apresentou o mesmo resultado do que o carvão de ossos (86,0%-86,4%), diferença não significativa.

O adsorvente AH praticamente apresentou o mesmo resultado quanto ao teor de carbono (12,6%-13,5%), diferença não significativa em relação ao carvão de ossos.

O adsorvente AH apresentou massa específica aparente com valor intermediário entre os valores apresentados pelo carvão alemão e o carvão de ossos.

Pelos resultados apresentados na Tabela XXVIII (espécies químicas) podemos concluir:

A fuligem é rica em cálcio, magnésio, ferro, zinco e alumínio.

O adsorvente de fuligem é rico em cálcio, magnésio, ferro, zinco e alumínio.

Pelos resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 podemos concluir:

O adsorvente de fuligem AH, por possuir uma estrutura altamente macroporosa, permite um fácil acesso de substâncias químicas aos centros ativos.

O carvão de ossos possui uma estrutura meso e macroporosa relativamente desenvolvida.

A utilização de ácido fosfórico como agente ativante na obtenção do adsorvente de fuligem deve ter promovido o desenvolvimento da estrutura macroporosa.

Como o adsorvente de fuligem AH apresenta porcentagem alta de poros com dimensões de macroporos, o mesmo é apropriado para uso em meio líquido. Os macroporos permitem que o material a ser adsorvido atinja mais rapidamente o sistema de meso ou microporos. Isso significa um mais rápido equilíbrio da concentração da substância a ser adsorvida entre a superfície do ad

sorvente, bem como a possibilidade de reter adsorbatos com moléculas de grandes dimensões, como as substâncias coloidais (FORNWALT, 1966).

Pela distribuição do volume de poros e pela isoterma de Freundlich (Figura 3) do adsorbente de fuligem AH, pode-se concluir que o mesmo possui um razoável poder de adsorção no meio líquido.

A propriedade adsortiva do material não é determinada somente pela sua estrutura porosa mas também por sua composição química. O adsorvente e o solvente competem pelo soluto, consequentemente, algumas das modificações observadas no poder de adsorção, acompanham uma mudança na estrutura molecular, originando transformações de propriedades, tais como solubilidade. O aumento de solubilidade na água, originado pela introdução de grupos polares, pode explicar porque eles diminuem a capacidade de adsorção. As características dos adsorventes variam com a natureza da matéria-prima usada, com as condições de ativação e com a natureza do agente ativante. Vários tipos de centros ativos estão presentes na superfície heterogênea e a adsorção depende muito da distribuição volumétrica dos poros.

## 5.2. Conclusões Gerais

De acordo com as discussões anteriormente expostas, podemos afirmar que em escala de laboratório a fuligem poderá ser uma matéria-prima alternativa na obtenção de adsorventes para caldas de açúcar e com poder de remoção de corantes, próximo ao exibido pelo carvão de ossos.

Podemos afirmar que a fuligem só pode ser usada no tratamento de resíduos líquidos que contiverem fenóis, pois, os resultados mostram que ela é bastante eficiente.

Semelhança de comportamento do adsorvente AH e do carvão de ossos, apesar das diferenças na distribuição de volumes de poros, talvez deva-se a uma estrutura grafítica de ambos e também a um razoável conteúdo de matéria inorgânica nesses adsorventes.

Podemos afirmar que é possível produzir uma adsorvente de fuligem ou usar a própria fuligem como adsorvente em alguns casos específicos, tal como a adsorção de fenol.

## 5.3. Sugestões

Tomando como base os resultados obtidos, cabem as seguintes sugestões:

(a) Estender o estudo realizado a um número maior de ensaios de adsorção em colunas.

(b) Otimizar a produção do adsorvente de fuligem.

(c) Fazer uma modelagem matemática da adsorção em coluna.

(d) Fazer distribuição de volumes de poros da fuligem e do carvão ativo "alemão".

(e) Fazer microporosidade e área superficial dos adsorventes em estudo.

(f) Fazer um estudo de adsorção em coluna com um leito misto de carvão de ossos e adsorvente de fuligem AH, pois nesse caso, teríamos um leito adsorvente com uma ampla distribuição de volumes de poros.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ABE, I.; HAYASHI, K. - Characteristic adsorption curve on activated carbon in gas and liquid phases - Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, nº 7, p. 830-835, 1979a.

02. ABE, I.; HAYASHI, K. - Adsorptive mechanism on activated carbon in the liquid phase. I - Free energy change for adsorption of organic compounds from aqueous solution on activated carbon - Bulletin of the Chemical Society of Japan, 52(7), 1899-1904 (1979b).

03. ABE, I. et alli - Adsorptive mechanism on activated carbon in the organic solvent - Kagaky to Kogyo, 53(7),274 279 (1979c).

04. ABE, I.; HAYASHI, K. - The aproximate equation representing the adsorption isotherm of aliphatic monofunctional compound on activated carbon from aqueous solution- - Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry, nº 4, p. 545-550 (1980a).

05. ABE, I.; HAYASHI, K. - Adsorptive mechanism on activated carbon in the liquid phase. III - The relationship between the physical constants of organic compounds and their adsorbabilities on activated carbon from an aqueous solution - The Chemical Society of Japan, 53, 1199-1205 (1980b).

06. ABE, I. et alli - Prediction of adsorption isotherms of organic compounds from water on activated carbons-Bull. Chem. Soc. Japan, 54(9), 2819-2820 (1981a).

07. ABE, I., et alli - Prediction of adsorption isothemrs of organic compounds from water on activated carbons. II - Relative adsorbabilities of elements - Bull. Chem. Soc. Japan, 54(12), 3857-3858 (1981b).

08. ABE, I.; HAYASHI, K. - Adsorption of saccharides from aqueous solution onto activated carbon - Carbon, 21(3), 189-191 (1983a).

09. ABE, I.; HAYASHI, K. - Prediction of adsorption isotherms of organic compounds from water on activated carbons. III - Adsorption of aromatic compounds from aqueous solution on to activated carbon - Kagaky to Kogyo,57(2) 63-66 (1983b).

10. ABE, I.; HAYASHI, K. - Relationship between the Freundlich adsorption constants K and 1/N for activated carbon adsorption - Colloids and Surfaces, 8, p. 315-318(1984a)- Elsevier Science Publisher B.V.

11. ABE, I.; HAYASHI, K. - Prediction of adsorption isotherms of organic compounds from water on activated carbons.V- Multiple linear regression analysis method - J. Colloid Interface Science, 99(2), 588-590 (1984b).

12. ABE, I.; TATSUMOTO, H. - Prediction of activated carbon adsorption by adsorbability index (AI) Japan - J. Water Pollution Research, 9(3), 153-161 (1986).

13. ABE, I.- Standardization and estimation of adsorption data for activated carbon - Pollution Control, 22(5),317-328 (1987).

14. ABE, I. et alli - Preparation of activated carbons from pistachio nut shells - Chem. Express,5(3),177-180(1990)

15. ACTIVATED CARBON BY MEANS OF HIGH TEMPERATURE AND ZINC CHLORIDE - Pittsburgh, Bureau of Mines, 1941 (RI-3548).

16. AITKEN, A.T.; KENNEDY, A.M.; PLAYER, M.R. - Polution control in CRS's sugar mills and refineries - Int.Sugar J. v. 82, p. 370-76 (1980).

17. ALDER, P.C.; BYERS, A.; COOTE, N. e FELL, M.J. - Deep-bed filters - Sugar Int. Techn., vol. 46, 55-84 Apud Tate & Lyle, SIA 1988, Vol. 50 (1987).

18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. parte 22:Sorptive mineral materials; Soap, Engine antifreezes; Wax polishes; halogenated organic solvents. Activated carbon, Industrial Chemicals - Easton, Md., USA, ASTM,1970

19. AOKI, I.V. - Clarificação de caldos de cana: comparação entre os processos de sulfitação e carbonatação, 1987, 177 p. - Tese (Doutorado) Escola Politécnica da USP.

20. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - Determinação do poder adsorvente de carvões ativos - Ante-projeto de método: PMB-202R, Rio de Janeiro, ABNT, 1954.

21. BABCOCK, A.B. - Proceedings of the technical session on bonechar research - National Bureau of Standards, Technical Papers Bone Char Research Projects, 1949.

22. BAIKOW, V.E. - Manufacture and refining of raw cane sugar - Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York, 1967, 371p.

23. BARRER, R.M. - Surface flow of adsorbed gases and vapours - Proceedings of the British Ceramic Society, nº 5, Decem. 21-37 (1965).

24. BARRET, E.P. - Some granular carbonaceous adsorbents for sugar refining - Ind. Eng. Chem., 43(3), 632-654 (1951)

25. BARRET, E.P.; JOYNER, L.G. e HALENDA, P.P. - Granular adsorbents for sugar refining - Ind. Eng. Chem.44(8),1827 -30 (1952).

26. BARRET, E.P. - Granular adsorbent for sugar refining -United States Patent Office: US 2,831,818, Apr. 22, 1958. Appl. Feb. 8, 1955, Serial 486, 872.

27. BARTON, W.F. - Atlantic sugars experience with "Talofloc--Taloflote" - Int. Sugar. J. Vol. 80, 950, Feb. 35-38, (1978).

28. BENNETT, M.C. - Liquor carbonation. I - Impurities effects on filterability. II - Floculation of $CaCO_3$ -Int. Sugar J., High Wycombe, 69:101-4, 198-202 (1967).

29. BENNETT, M.C. - A new industrial process for decolorizing sugar - Chem. Ind. nº 22, p. 886-91 (1974).

30. BENNETT, M.C. - Azucar crudo de alta polarización - Sugar y Azucar, v. 80, p. 69-72 (1982).

31. BENOUR, C. et alli - Carvão de acacia negra - Anuário da Associação Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 10: 277-294 (1951).

32. BEZERRA, J.A. et alli - Estudo comparativo entre o Suchar 681 e o carvão animal na refinação de açúcar - Sugar y Azucar do Brazil, nº 2:12-16 (1979).

33. BLOWSKI, A.A.; BON, J.H. - Declorizing carbons - Industrial and Engineering Chemistry, 18(1):32-42 (1926).

34. BOND, R.L. - Porous Carbon Solids - Academic Press,London and New York, 1967, 311p.

35. BRUNAUER, S. e EMMETT, P.H. - The use of low temperature Van der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents - Journal of American Chemical Society, Washington, 59:2682-2689 (1937).

36. BUHRER, N.E. - Estudos para obtenção de carvão ativo vegetal - Revista de Química Industrial, Rio de Janeiro, 23 (27c):223-338 (1954).

37. CARPENTER, F.G.; CLARKE, M.A.; ROBERTS, E.J. - Constitutents in raw sugar that influence refining - Int. Sugar J. V. 77, p. 9-12 (1975).

38. CARPENTER, F.G. - Colour and turbidity - International Comission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 17 Montreal, 1978. Report of the Proceedings Peterborough. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 1978, p. 343-4 (Subject 22, appendix 1 ).

39. CARPENTER, F.G.; ROBERTS, E.J. - Colorant formation under refining conditions - Sugar J., V. 39, p. 41-3 (1976).

40. CENTURION, R.E.B.; TARALLI, G. - A experiência adquirida e os programas da CETESB relativos à tratamento e neutralização de águas residuárias de açúcar e álcool de cana - XVIº COngresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Santos Domingo, CETEST, 1978.

41. CHANEY, N.K. et alli - The properties of activated carbon which determine its industrial applications - Industrial and Engineering Chemistry 15(12):1244-54 (1953).

42. CHEN, J.P.C. - Meade-Chen Cane Sugar Handbook, 11ª ed., New York, John Wiley, 1985.

43. CHOU, C.C. - Cane sugar refining - Fundamentals -In:Meade -Chen Cane Sugar Handbook, Chapter 17, p.571, John Wiley & Sons Inc. 11ª ed., 1985.

44. CLARKE, M.A.; GODSHALL, M.A.; TSANG, W.S. e ROBERTS, E.J. - Cane sugar colorants in procesing operations - C.R. Assem. Comm. Int. Sucr., 1987, 67-81. Apud: Tate & Lyle, SIA, 1988, vol. 50.

45. CHOU, C.C.; HANSON, K. - The kinetics of colorants adsorption on carbons - The Sugar Journal, LA, 35(3): 8-15, (1972).

46. COUROULEAU, P.H. - Activated carbon manufacture capacity of adsorption. Use in solvent recovery - Chemical Engineering, March, 112-115 (1948).

47. COUTINHO, N. - O açúcar, características, classificação e aprimoramento do produto - Brasil Açucareiro, Maio, nº 5:16-25, (1975).

48. DAVIDSON, H.W. et alli - Maufactured Carbon - Pergamon Press, 1966, 111p.

49. DEITZ, V.R. - Bibliography of solid adsorbents(1900-1942) - Washington-DC, United States Cane Sugar Refiners and National Bureau of Standards, 1944.

50. DEITZ, V.R. - The surface areas of some solid adsorbents of possible use in chromatography - Anals of the New York Academy of Science, Washington, 49:315-323 (1948).

51. DEITZ, V.R. - Bibliography of solid adsorbents(1943-1953) - New York, U.S. Department of Comerce, National Bureau of Standards, 1970 (Circular 566).

52. DELGADO, A.A. - A bentonita e a clarificação do caldo de cana-de-açúcar - Brasil Açucareiro, Jan. 35-49 (1970).

53. DELGADO, P. e ALVAREZ, C.M. - Selection of an optimal scheme for obtaining white sugar from raw, by means of decolorization with ion-exchange resins - ATAC, 1983, vol. 43, 32-36. Apud Tate & Lyle, SIA, 1985, vol. 4 nº 3, p. 92.

54. DIAS, E.F. - Obtenção e caracterização, em laboratório,do carvão ativo de casca de coco de babaçu, visando sua utilização no descoramento de caldas no refino de açúcar bruto brasileiro - São Paulo, Escola Politécnica da USP, 1984, Dissertação de Mestrado.

55. DIAZ, F.R.V. e SANTOS, P.S. - Efeito do ataque ácido da ordem de adição dos reagentes e do tipo de cátion interlamelar esmectíticos. I - Distribuição dos poros por porosimetria de mercúrio - Cerâmica 37(249):70-75(1991)

56. DIETZ, V.R. - Investigation of bone char - Research Project, Inc., NBS. U.S. Department of Standards (25) Technical Report nº 61, March, 1961.

57 DIETZ, V.R. - Preliminary survey of bone char. Revivification and filtration - national Bureau of Standards E.U. Condon, Director Bone Char Research Project at National Bureau of Standards. Special Report (1947).

58. DOMINGUEZ, A.R.; HYNSHAW, A.Y. - Activated carbon for refining sugar - Processing Process Research, 53(11):1585 1598 (1981).

59. EMMETT, P.H. - Gas adsorption methods for measuring surface area of adsorbents - Industrial and Engineering Chemistry, July, 37(7):639-644 (1945).

60. EVALUATION OF GRANULAR CARBON FOR CHEMICAL PROCESS APPLICATIONS: DARCO ACTIVATED CARBONS - Wilmington, Dolaware Atlas Chemicals Industries, 1971.

61. FERRAZ, M.C.M. - Meso e macroporos em carvões ativados - Revista de Química Industrial, nº 672, Agosto (1989).

62. FERRO, A. - Clarificação e descoloração de suspensêos de açúcares brutos por paligorsquita comercial - Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1992.

63. FORNWALT, H.J. et alli - Activated carbon for liquid-phase adsorption - Rep. British Chemical Engineering, London, 8:546-547 (1963).

64. FORNWALT, H.J. e HUTCHINS, R.A. - Purifiyng liquids with activated carbon - Chemical Engineering, New York, 73 (8):179-184 (1966).

65. FRANK, D.; METCALFE, L.D. e PARK, J. - A new sugar decolorization process - Int. Sugar J. vol. 89, 1069, pp. 46-53 (1987).

66. GLORIA, N.A. et alli - Composição dos resíduos de usina de açúcar e álcool e destilarias - Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, Instituto do Açúcar e do Álcool, 91:78-87 (1973). APVD: Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, Instituto do Açúcar e do Álcool, 1:33-25 (1981).

67. GOMEZ, J.C. e MACHADO, I. - Delolorization of sugar liquors by ion-exchange resin - Centro Azucar, 1885, vol. 12, 89-94. Apud Tate & Lyle, SIA, 1987, vol. 49, p. 86.

68. GRAFTON, R. - New refinery at Noodsberg - Sugar y Azucar, v. 78, p. 38-9 (1983).

69. GROM, R.E. - Applied Clay Mineralogy - McGraw-Hill, New York, 1962.

70. GREEG, S.J. e SING, K.S.W. - Adsorption, surface area and porosity - London, Academic Press, 1967.

71. GUEDES, I.C. - Estudo de alguns diatomitos brasileiros,em escala de laboratório, visando sua utilização no refino de açúcares brutos brasileiros - Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 1983.

72. HARRIS, E.W. - Activated carbon in sugar refining - Ind. Eng. Chem. 34(9):1057-60 (1942).

73. HASHIMOTO, K. et alli - Change in pore structure of carbonaceous materials during activation and adsorption performance of activated carbon - Ind. Eng. Chem. Des.Dev. 18(1):72-80 (1979).

74. HASSLER, J.W. - The nature of active carbon - Industrial and Engineering Chemistry, July, 645-49 (1945).

75. HASSLER, J.W. - Activated Carbon - New York, Chemical Publishing Co., 1963, 479p.

76. HASSLER, J.W. - Purification with Activated Carbon - Chemical Publishing Co., Inc., New York, N.Y., 1974.

77. HAYASHI, K.; ABE, I. - Preparation of granular activated carbon from wood pellet - Tanso, nº 119, 185-189(1984c)

78. HEITZ, F. - Les bases de la filtration - Sucr. Belge 94, 488 (1975).

79. HELBIG, W.A. - Activated carbon - Journal of Chemical Education, New York, 23(2):98-102 (1946).

80. HINDFELT? N.G.N. e LILJA, K.A. - Acrylic resin and styrene resin for decolorization. A full-scale comparison - Sugar Ind. Technol., 1986, vol. 45, 21pp. e Int. Sugar J., 1986, vol. 88, 148-52.

81. HIRSCHLER, A.E. e AMON, S. - Adsorption. A toll in the preparation of high-purity saturated hydrocarbons -Ind. Eng. Chem. 34(12):1585-96 (1947).

82. HOEKSTRA, R.G. - A flexible computer program for four component material balances in sugar industry boiling houses - Int. Sugar J., v. 85, p. 227-32 (1983).

83. HONIG, P. - Elementos estruturales del bagazo de cana y su significado para los produtos que habean de manufacturar - Memórias de la XXV Conferência Anual Assoc. Técnica Azucarera (373-387), Cuba, Havana, 1951.

84. HONIG, P. - Principles of Sugar Technology - Amsterdam, Elsevier, 1953.

85. HYNDSHAN, A.Y. - Selecionando un carbon activado en polvo - Rev. Sugar y Azucar, May, 85-7 (1975).

86. INDUSTRIAL APPLICATIONS FOR DARCO - Evaluation of granular carbon for waste water treatment - Wilmington-Delaware, Atlas Chemical Industries, Aug. 1969, 8p. (Bull. D-111).

87. JENKINS, G.H. - Introduction to cane Sugar Technology - Amsterdam, Elsevier, 1966.

88. JIMENEZ, O.C. e NAVARRO, M. - Decolorization of sugar liquors by use of fixed-bed columns of granular carbon- - ATAC, 1982, vol. 41, 22-27; and Int. Sugar J., 1985, vol. 87, 16A.

89. JORDÃO, M.C. - Carvão ativo de serragem de pinus elliottii - Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1977.

90. JOVER, J.; MURO, M.; IBÁNEZ, M. e PEREZ, M. - decolorization of industrial liquors by granular activated carbon - Centro Azucar, 1984, vol. 11, 113-120. Apud Tate & Lyle, SIA, 1986, vol. 48 nº 1.

91. JOVER DE LA PRIDA, J.; IBÁNEZ, M.M. e PEREZ, P.M. - Decolorization of clarified liquors by granular activated carbon - Centro Azucar, 1985, vol. 12, 33-38. Apud Tate & Lyle, SIA, 1987, vol. 49, nº 3, p. 86.

92. KUNIN, R. - Acrylic-based ion-exchange resine and adsorbents. 2 - Weakly acidic cation-exchange resin. 3 - Weakly and strongly basic anion-exchange resins - Amber-Hi-Lites (Tohm and Haas Co., Philadelphia Pennsylvania 19105)USA, 1984, nº 174 (Spring), 8pp.; nº 175(Summer), 6pp. Apud Tate & Lyle STA, 1985, vol. 47, 3.

93. LACOSTE, R.J.; VENABLE, L.H. - Modified 4-aminoantipyrine colorimetric method for phenol - An. Chem. 31(7), 1247-1249, July (1959).

94. LAMB, A.B. et alli - Contributions from the chemical warfare services, USA - Gasmask absorbents - The Journal of Industrial and Engineering Chemistry 11(5):420- 431 (1919).

95. LEWIS, W.K. e METZNER, A.B. - Activation of carbons -Ind. Eng. Chem., Washington, 46(5):849-851 (1954).

96. LEWIS, W.K.; GILLILAND, E.R. - Reactions of carbons - carbons-steam reaction at low temperatures - Ind. and Eng. Chem. 45(8):1697-1703 (1953).

97. LOPEZ-ONA, J.V. - Premiume for raw sugar above 96-degree polarization - Sugar y Azucar, v. 78, p. 48-54 (1983).

98. MACDONALD, D.G. e NGUYEN, T.G. - Activated carbon from bark for effluent treatment - Pul. and Paper Magazine of Canada, 75(5):97-101 (1974).

99. MANTELL, L.C. - Adsorption - McGraw-Hill Book Co., 2nd ed New York, 1951.

100. MARKETS - Activated carbon shows sign of maturity - Chem. Eng., New York, 19:41 (1961).

101. MARKETS - Activated carbon keeps up brisk pace. Industry expects growth to continue brings production to new high - Chemical Engineering, 38(33):32-33 (1960).

102. MARTIN, D.S. - Adsorbent decolorizing system, the pros and cons: ion-exchange resins - Sugar Ind. Tech., 1984, vol. 43, 96-100. Apud Tate & Lyle, SIA, 1985, vol 47, nº 2, p. 53.

103. MATAI, P.H.L.S. - Clarificação de suspensões de açúcar bruto com sais quaternários de amônio: verificação da eficiência - Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1992.

104. MEASURING ADSORPTIVE CAPACITY OF ACTIVATED CARBONS FOR LIQUID PURIFICATION - Wilmington-Delaware, Atlas Chemical Industries, 1963.

105. MEADE, G.P. - Cane Sugar Handbook, $10^{th}$ ed., New York, John Wiley, 1963.

106. MEAD, G.P. e CHEN, J.C.P. - Cane Sugar Handbook - $10^{th}$ ed., New York, John Wiley & Sons, 1977.

107. MEADS, P.F. - Colour and Turbidity - In: International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, 16 Ankara, 1974, Report of the Proceedings Peterborough ICUMSA, 1974, p. 255 (Subject 22, pp. 5).

108. MELO, M.A.F. - Estudo em escala de laboratório da calcinação com $Na_2CO_3$ e NaCl de alguns diatomitos do Rio Grande do Norte, para uso como auxiliar de filtração no refino de açúcar - Tese de Doutoramento, EPUSP,São Paulo, 1989.

109. MERLE, J.P. - Colour and ash removal through carbon adsorbents - In: Publication of Technical Papers and Proceedings of Forty-Ninht Annual Meeting of Sugar Industry Technologist's Inc., 1990, 112-120. Californian and Hawaiian Sugar Company, Crockett, CA94-525, USA. Apud Tate & Lyle, SIA, vol. 53, nº 3, p. 86.

110. MILLER, J.G.; HADEN, W.L. e OULTON, T.D. - Oxidizing power of the surface of attapulgite clay - In: Proceeding of the $12^{th}$ National Conference on Clays and Clay Minerals, W.F. Bradley, Ed., p. 381, Pergamon Press, New York, 1964.

111. MITCHELL, L.G.; SMITH, C.G. - High Pol sugar refining using continuous affination - Int. Sugar J., v. 90, p. 85-88 (1988).

112. MODLER, E.F.J.; JACOB, L.N. - Determination of phenolic type compound in water and industrial waste water -An Chem. 29(9):1939-1943 (1954).

113. MONTGOMERY, D.M. et alli - Optimization of cement- based stabilization/solidification of organic containing industrial wastes using organophilic clays - Waste Management & Research 9:21-31 (1991).

114. MOORE, W.J. - Físico-Química - Ao Livro Técnico S/A e EDUSP, 1968. Título original Physical Chemistry - Copyright, 1962 by Prentice-Hall Inc., N.J., USA - Tradutor: Homero Lens Cesar, 1968.

115. MORGAN, J.J. e FINK, C.E. - Binders and base materials for active carbon - Ind. Eng. Chem. 38(2):219- 227, (1946).

116. MUKHERJEE, S. e BHATTACHARYA, S. - Effect of chemical treatments on the properties of activated charcoal - Journal Am. Chem. Soc., New Delhi, 71:1725 (1949).

117. MUNDAY, B.M. et alli - Colour in raw sugar manufacture - The Intern. Sugar J., June, 163-167 (1969).

118. NACCO, R. - Estudo de algumas variáveis na obtenção de carvão ativo a partir de levedura - Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, 1972.

119. NAKAMURA, T.; IWABE, H. e KAWAKAMI, M. - New magnesia clarifiyng process for sugar refining - Int. Sugar J. vol. 91, (1985), 91-95; 106-9

120. OÑA, J.F.; BAUMERT, G.S. - Efeitos da percentagem do conteúdo em cinzas de açúcar cru no processo de refinação - Sugar y Azucar do Brasil, nº 4:19-24 (1979).

121. OTHMER, D. e KIRK, R.E. - Encyclopedia of Chemical Technology - 2ª ed., New York, International, 1970, vol. 1, p. 931 e vol. 2, p. 41.

122. PATURAU, J.M. - Products of the cane sugar industry - Sugar Series, 3, Elsevier Scientific Publishing Co.,New York, 1982, 366p.

123. PAYNE, J.H. - High Pol raw sugar - Int. Sugar J. v. 90, p. 137-140, 1988.

124. PERSON, W.D. e TRUEMPER, J.T. - decolorization of raw sugar by activated carbon - Sugar J. 34(1):9-13 (1971).

125. PHILPOT, C.W. - Influence of mineral contnet on the pyrolysis of plant materials - Forest Science, Washington, 16(4):461-471 (1970).

126. PHILPOT, C.W. - The pyrolysis products and thermal characteristics of cotton wood and its components - United States, Dept. of Agriculture, Forest Service, Sep. 1971, 31p. (Research Paper INT-107).

127. PINE, S.H.; SANCHES, B.L. - The formic acid - Formaldehyde methylation of amines - J. Org. Chem. v. 36, nº 6, 1971.

128. PIOVESAN, E. - Falta de conhecimento e ociosidade fazem produtores criarem associação. Carvão ativado une as forças para expandir - Química e Derivados nº 261, Abril 12-16 (1989).

129. PROPERTIES TO CONSIDER IN SELECTING POWDERED ACTIVATED CARBON - Repr. Chemuniqué, Feb. 1972.

130. RAMM-SCHMIDT, L.; TALVITIE, E.; TYLLI, M. e LUOMA, E. - Experience of polysterene and acrylic resin in two bed decolourrisation systems - Sugar J., 53(6): 4-7. Apud Tate & Lyle, SIA, (1991), 53(6), p. 86.

131. RATNANI, K. et alli - Activated carbon adsorption treatments of spent pickle bring - The Can. J. of Che,Eng. 58:325-331 (1980).

132. RAY, A.B. - Adsorption - Ind. Eng. Chem. 39(1): 12-13, 32-34 (1947).

133. RAY, A.B. - Manufacture of activated carbon - Chem. and Metall. Eng. 4(22):977-982 (1924).

134. RICH, A.D. - bleaching clay industrial minerals and rocks - AIMME, New Yor, 3rd ed., p. 93, 1960.

135. RINEHART, T.M. e FORTIER, R. - Carbon activado en la refinación de azúcar de caña - El Mundo Azucarero, Mayo 1952, 6p.

136. ROLZ, C. e RUIZ, M. - Activated carbons from sugar cane bagasse - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 10(4): 429-32 (1971).

137. ROUSSE, C.A. - Colonial Talofloc system - In: Publication of Technical Papers and Proceedings of the 49ª Annual Meeting of Sugar Technologist's Inc. St. Therese de Blainville, Quebec, canada; Sugar Industry Technologists Inc. (1990), 97-111. Colonial Sugar Inc. Gramercy, Louisiana. Apud Tate & Lyle, SIA, 1991 53 (3), 85.

138. RUBIO, E. - Sugar losses and colour variations during clarification - Int. Sugar J. 82(983):327-329 (1980).

139. SANDERS, M.T. - Adsorption of color from sugar solutions by chars - Industrial and Engineering Chemistry, 15 (8):784-786 (1923).

140. SANDERS, M.T. - Evaluation of decolorizing carbons -Chem Metall. Eng. 21:541-2 (1923).

141. SANSARICO, L.G. - Adsorbent decolorizing systems: bone-char - Sugar Ind. Techn., 1984, vol. 43, 86-91. Apud Tate & Lyle, SIA, 1985, vol. 47, 53.

142. SARANIN, A.P. - Technology of phosflotation of sugar melt - Sugar Techn. Rev. v. 2, nº 1, p. 1-73, (1972).

143. SCHANZ Jr., J.J. e PARRY, R.H. - The activated carbon industry - Industrial and Engineering Chemistry 54(12): 24-29 (1962).

144. SHEAHAN, J.P. - Ion exchange purification process - In: Publication of Technical Paper and Proceeding of 49ª Annual Meeting of Sugar Industry Technologist's Inc., St.-Therese de Blainville, Quebec, Canadá; Sugar Industry Technologist's Inc. (1990), 121-128. Apud Tate & Lyle, SIA, 1991 53(3).

145. SILBERSTEIN, B. - Mechanism of sugar liquor decoloriaztion by bone char - Int. Sug. H., London, 74 (878): 36-40 (1972).

146. SILBERSTEIN, B. - The effect of bulk density an particle size of bone char on its decolorization performance - Int. Sug. J., London, 73(872):233-5 (1971).

147. SILVA FILHO, J.G. - Estudo da variação da área específica da acidez superficial e do volume do poro de alguns bauxitos brasileiros em função da temperatura de ativação - Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1970.

148. SILVA, L.A. - Parâmetros para a análise de unidades de adsorção de ouro em carvão ativo - Mineração e Metalurgia, nº 502, p. 56-57 (1987).

149. SMISEK, M. e CERNY, S. - Active Carbon - Amsterdam, Elsevier, 1970, 457p.

150. SMITH, R.K.; METZNER, A.B. - Rates of surface migration of physically adsorbed gases - The Journal of Physical Chemistry, 68(10):2741-2747 (1964).

151. SNELL, F.D. - Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis - New York, Unterscience, 1969, vol. 8, p. 170.

152. SNELL, F.D. - Solventes, recuperação diminui custo industrial - Química e Derivados, Julho:36-39 (1981).

153. SOSA, A.B. - Decolorization of sugar cane solution with active carbon - Taiwan Sugar, 35(6):23-27 (1988).

154. SOUZA SANTOS, P. - Ciência e Tecnologia de Argilas 2ª ed.,, vol. 2, p. 650-686, Editora Edgard Blücher Ltda 1992.

155. SUZUKI, M. et alli - Study of thermal regeneration of spent activated carbons: thermogravimetric measurement of various single component organics loaded on activated carbons - Chemical Engineering Science,vol. 33:271-279 (1978).

156. TAVARES, F.A. - Obtenção e avaliação do desempenho de diatomitos brasileiros, em escala de laboratório, para auxiliar de filtração na Indústria de Açúcar - Tese de Livre-Docência, EPUSP, 1984.

157. TEEPLE, J.; MAHLER, P. - Testing decolorizing carbons - Industrial and Engineering Chemistry, 16(5): 498-500, (1924).

158. TENDOLKAR, G.S. e THAKOOR, N.R. - Steam activation of coconut shell charcoal - Journal of Science and Industrial Research, 12B:221-223 (1953).

159. TECHNICAL NOTE - Published by the Forest Products nº 63, Jan., 1965 - Activated Charcoal - Its preparation and application.

160. TSCHERSICH, J. - Developments in pollution control and environmental protection - Int. Sugar J. v. 82,p.365-70 (1980).

161. ULLMANN's - Encyclopedia of Industrial Chemistry - 15th Completely revised edition, 1985.

162. VIEIRA, I.P. - Carbonatação de açúcares brutos brasileiros em escala de laboratório: fatores que influenciam e verificação da eficiência - Dissertação de Mestrado EPUSP, 1982.

163. VLIET, B.M.; WEBER Jr., W.J. - Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from waste waters -Journal WPCF, V. 53, nº 11:1585-1598 (1981).

164. VOGEL, A.I. - Química Analítica Cuantitativa - Editora Kapelusz, Buenos Aires, vol. II, 1969.

165. WEBER, J.A. - Determinação de cor em açúcar cristal: influência do meio filtrante e do pH - Brasil Açucareiro, Novembro nº 5:404-415 (1975).

166. WIEBECK, H. - Obtenção e caracterização,em laboratório, do carvão ativo de bagaço de cana visando sua utilização no tratamento de água de lavagem de cana-de- açúcar - Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1987.

167. WILSON, T.A. et alli - Plant scale evaluation of granular Darco - Wilmington-Delaware, Atlas Chemical Industries, 1961 (Bull. ID-82).

168. YEHASKEL, A. - Activated carbon; manufacture and regeneration - Noyes Data Corporation, 1978, 319p.

TABELA I - COMPOSIÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS

| SUBSTÂNCIA | CARVÃO I | CARVÃO II |
|---|---|---|
| Água | | 14,87 |
| Carbono insolúvel | 2,5-12,0 | 6,26 |
| Fosfato de cálcio | 75-80 | 59,46 |
| Fosfato de magnésio | 0,1-0,5 | |
| Carbonato de cálcio | 6,0-8,0 | |
| Sulfato de cálcio | 0,1-0,3 | 0,68 |
| Compostos de nitrogênio e enxofre | 0,5-1,7 | |
| Sulfeto de cálcio | | 0,33 |
| Óxido de cálcio | | 10,06 |
| Insolúvel em ácido clorídrico | 0,5-1,5 | 0,88 |

OBS:- Os valores acima são expressos em % em massa.

(ULLMANN'S, 1985).

TABELA II - ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA DE AMOSTRAS DE CARVÕES DE OSSOS

MA = MUITO ALTA

A = ALTA (>1%)

ME = MÉDIA

FR = FRACA (0,01 a 1%)

T = TRAÇO

TF = TRAÇO FRACO

O = NÃO DETECTADO (< 0,01%)

| METAL | OSSO | CARVÃO DE OSSO NOVO | CARVÃO DE OSSO USADO | CARVÃO DE OSSO USADO | CARVÃO DE OSSO GASTO |
|---|---|---|---|---|---|
| Na | MA | MA | FR | FR | FR |
| K | O | O | O | O | O |
| Mn | FR | FR | A | MA | MA |
| Fe | FR | FR | A | A | A |
| Cu | T | TF | ME | ME | ME |
| Pb | T | T | FR | ME | ME |

(DEITZ, 1947)

OBS:- Carvão de osso usado = carvão de osso em serviço na Refinaria.

Carvão de osso gasto = carvão de osso esgotado

TABELA III - PARÂMETROS REFERENTES À ESTRUTURA MESOPOROSA (FERRAZ, 1989).

| CARVÃO | SA-Co-2 | | SA-Co-2-U | | SA-Fe-2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sme | Vme | Sme | Vme | Sme | Vme |
| Poros cilíndricos entrada estrangulada | 74,1 | 0,487 | 100 | 0,449 | 79,4 | 0,491 |
| Poros esferoidais entrada estrangulada | 97,5 | 0,501 | 133 | 0,478 | 99,2 | 0,502 |

Sme($m^2$/g) Vme($cm^3$/g)

NOMENCLATURA

Sme = Área associada aos mesoporos
St = Área associada aos poros de maiores dimensões
W = Volume adsorvido nos microporos
Wo = Volume de microporos
Vma = Volume de macroporos
Vme = Volume de mesoporos
Vt = Volume total adsorvido
Vtp = Volume total de poros
E = Porosidade
Pa = Massa específica aparente
pr = Massa específica real

SA2 = Serragem não impregnada
SA-Co-2= Serragem impregnada com nitrato de cobalto 0,1M
SA-Fe-2= Serragem impregnada com nitrato de Ferro 0,1M
SA-Co-2-U - Após uso de 2 meses.

TABELA IV - PARÂMETROS REFERENTES À ESTRUTURA POROSA DOS CARVÕES (FERRAZ, 1989).

| CARVÃO | SA-2 | SA-Co-2 | SA-Co-2-U | SA-Fe-2 |
|---|---|---|---|---|
| Pa($g/cm^3$) | 0,620 | 0,336 | 0,261 | 0,461 |
| Pr($g/cm^3$) | 1,58 | 1,59 | 1,62 | 1,92 |
| Vtp($cm^3/g$) | 0,979 | 2,35 | 3,21 | 1,65 |
| Vme($cm^3/g$) | 0,0287 | 0,501 | 0,468 | 0,502 |
| Wo($cm^3/g$) | 0,435 | 0,0991 | 0,0875 | 0,0816 |
| Vma($cm^3/g$) | 0,515 | 1,75 | 2,65 | 1,07 |
| E(%) | 60,8 | 78,9 | 83,9 | 76,0 |

Sme($m^2/g$) Vme($cm^3/g$)

NOMENCLATURA

Sme = Área associada aos emsoporos
St = área associada aos poros de maiores dimensões
W = Volume adsorvido nos microporos
Wo = Volume de microporos
Vma = Volume de macroporos
Vme = Volume de mesoporos
Vt = Volume total adsorvido
Vtp = Volume total de poros
E = Porosidade
Pa = Massa específica aparente
pr = Massa específica real

SA2 = Serragem não impregnada
SA-Co-2 = Serragem impregnada com nitrato de cobalto 0,1M
SA-Fe-2 = Serragem impregnada com nitrato de ferro 0,1M
SA-Co-2-U= Após uso de 2 meses.

TABELA V - COMPARAÇÃO DA SOMA DOS VOLUMES DE MESO E MACROPOROS OBTIDOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (FERRAZ, 1989)

| CARVÃO | (Vme + Vma)($cm^3/g$) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO | (Vme + Vma)($cm^3/g$) POROSÍMETRO DE MERCÚRIO |
|---|---|---|
| SA-2 | 0,544 | 0,644 |
| SA-Co-2 | 2,25 | 2,15 |
| SA-Co-2-U | 3,12 | 3,24 |
| SA-Fe-2 | 1,57 | 1,54 |

Sme($m^2/g$) Vme($cm^3/g$)

NOMENCLATURA

Sme = Área associada aos mesoporos
St = Área associada aos poros de maiores dimensões
W = Volume adsorvido nos microporos
Wo = Volume de microporos
Vma = Volume de macroporos
Vme = Volume de mesoporos
Vt = Volume total adsorvido
Vtp = Volume total de poros
E = Porosidade
Pa = Massa específica aparente
pr = Massa específica real

SA2 = Serragem não impregnada
SA-Co-2 = Serragem impregnada com nitrato de cobalto 0,1M
SA-Fe-2 = Serragem impregnada com nitrato de ferro 0,1M
SA-Co-2-U = Após uso de 2 meses

TABELA VI - COMPARAÇÃO DOS VOLUMES DE MESO E MACROPOROS DETERMINADOS POR POROSIMETRIA DE MERCÚRIO E ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO ($cm^3/g$) (FERRAZ, 1989)

| CARVÃO | Vme ISOTERMA | Vme POROSIMETRIA | Vma ISOTERMA | Vme POROSIMETRIA |
|---|---|---|---|---|
| SA-2 | 0,0287 | 0,338 | 0,515 | 0,306 |
| SA-Co-2 | 0,501 | 0,650 | 1,75 | 1,50 |
| SA-Co-2-U | 0,468 | 0,802 | 2,65 | 2,44 |
| SA-Fe-2 | 0,502 | 0,180 | 1,07 | 1,36 |

Sme($m^2/g$) Vme($cm^3/g$)

NOMENCLATURA

Sme = Área associada aos mesoporos
St = Área associada aos poros de maiores dimensões
W = Volume adsorvido nos microporos
Wo = Volume de microporos
Vma = Volume de macroporos
Vme = Volume de mesoporos
Vt = Volume total adsorvido
Vtp = Volume total de poros
E = Porosidade
Pa = Massa específica aparente
pr = Massa específica real

SA2 = Serragem não impregnada
SA-Co-2 = Serragem impregnada com nitrato de cobalto 0,1M
SA-Fe-2 = Serragem impregnada com nitrato de ferro 0,1M
SA-Co-2-U = Após uso de 2 meses

TABELA VII - CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

| AMOSTRA | RENDIMENTO% | UMIDADE% | pH | %CINZA | %SOLÚVEIS EM ÁGUA | %MATERIAIS INORGÂNICOS INSOLÚVEIS EM ÁGUA | %MATÉRIAS VOLÁTEIS | MASSA ESPECÍFICA APARENTE g/ml | MASSA ESPECIF APARENTE COMP TADA g/ml |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CARVÃO ALEMÃO | | 1,0 | 11,0 | 4,4 | 0,2 | 4,2 | 95,6 | 0,28 | 0,41 |
| CARVÃO DE OSSOS | | 1,1 | 7,5 | 87,4 | 1,0 | 86,4 | 12,6 | 0,81 | 0,94 |
| ADSORVENTE DE FULIGEM AH | 63 | 1,2 | 7,2 | 86,5 | 0,5 | 86,0 | 13,5 | 0,36 | 0,59 |
| FULIGEM | 0,1 | úmida 25<br>seca 2,0 | 6,2 | 42,6 | 13,6 | 29,0 | 57,3 | 0,15 | 0,26 |

TABELA VIII - PESQUISAS INICIAIS - 1º ESTUDO DE ADSORÇÃO (DESCORAMENTO). MATERIAL: FULIGEM ATIVADA ADSORVENTE DE FULIGEM). DESCORAMENTO EM SUSPENSÃO DE CALDA DE AÇÚCAR

| | TRATAMENTO | TURBIDEZ FINAL | T% FINAL | %DESCORAMENTO |
|---|---|---|---|---|
| AMOSTRA A: Fuligem < 10 mesh misturada com 3% de açúcar bruto compactado a 7.000 $lbf/in^2$ por 15 minutos, seco a 105°C por 18 horas, levado à mufla (500°C) por 1 hora.(7.000$lbf/in^2$ = = 492$kgf/cm^2$) | 2g da amostra em 300g de calda, agitado por 10 minutos a 80°C, filtrada. | 11,5(U.N) | 35,5 / COR ICUMSA FINAL 517(U.I) | não houve |
| AMOSTRA B: 30g de (fuligem < 10 mesh) e 30g de mistura filtrante do auto filtro composto de diatomito + perlita + celulose e açúcar retido na camada filtrante (Refinaria União - Limeira). Mistura compactada a 9.000 $lbf/in^2$ por 15 minutos, seco a 105°C por 18 horas, levado à mufla (500°C) por 1 hora (633$kgf/cm^2$) | 4g da amostra em 300g de calda, agitado por 10 minutos a 80°c, filtrada. | 12,5(U.N) | 35,0 / COR ICUMSA FINAL 524(U.I) | não houve |

A calda de açúcar possuia originalmente 63,7 BRIX, transmitância % = 37%; Turbidez = 12,5 U.N
Cor ICUMSA = 514 U.I.; T% determinado a 420nm.

TABELA IX - PESQUISAS INICIAIS - 2º ESTUDO DE ADSORÇÃO (DESCORAMENTO). MATERIAL: FULIGEM ATIVADA (ADSORVENTE DE FULIGEM). DESCORAMENTO EM SUSPENSÃO DE CALDA DE AÇÚCAR. TEMPERATURA = 80°C. 2,5g DO MATERIAL EM 250ml DE CALDA.

| PREPARAÇÃO DA AMOSTRA. Todas as amostras foram lavadas com água, visando redução do teor de solúveis, após secadas. | T% 420nm | COR ICUMSA final (U.I.) | % DESCORAMENTO |
|---|---|---|---|
| (A) 10g de fuligem seca 10 mesh e 5 g de diatomito + 5g de óxido de cálcio.Essa mistura após homogeneizada foi coberta com 5g de óxido de cálcio. Levado à mufla (750°C), por 30 minutos | 31,0 | 571 | não houve |
| (B) 10h de fuligem seca 10 mesh e 5g de diatomito. Essa mistura após homogeneizada foi coberta com 5g de óxido de cálcio. Levado à mufla (750°C) por 30 minutos. | 41,0 | 430 | 18,7 |
| (C) 10g de fuligem seca 10 mesh e 10g de ácido fosfórico concentrado e 5g de diatomito homogeneizado. Levado à mufla (750°C) por 30 minutos. | 57,0 | 271 | 48,8 |
| (D) 8g de fuligem seca 10 mesh e 8g de ácido fosfórico concentrado e 4g de diatomito e 4g de óxido de cálcio, homogeneizado e coberto com 5g de óxido de cálcio. Levado à mufla (750°C) por 30 minutos | 62,0 | 231 | 55,8 |
| (E) 15g da amostra (C) + 15g da amostra (D) | 58,0 | 266 | 49,7 |

A calda inicial possuia originalmente 64,6 Brix, transmitância % = 35,5% e cor ICUMSA = 529 U.I.

TABELA X - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COMPOSIÇÃO | --- | 3F+3H+2D(RELAÇÃO EM MASSA) | 2,5F+2,5H+ +2,5D | 1,5F+1,5H+ +3D | 1F+1H+ +4D | 1F+1H+ +6D |
| BRIX CORRIGIDO | 60,4 | 64,0 | 63,2 | 63,0 | 63,3 | 65,3 |
| TURBIDEZ (U.N) | 17,5 | 6,8 | 4,9 | 5,3 | 5,5 | 5,7 |
| T% 420nm | 33,5 | 80,0 | 82,0 | 48,0 | 60,0 | 60,0 |
| COR ICUMSA (U.I) | 609 | 115 | 105 | 389 | 267 | 258 |
| % DESCORAMENTO | --- | 81 | 83 | 36 | 56 | 58 |

AUMENTA A RELAÇÃO DE DIATOMITO NA AMOSTRA →

Inicialmente foi feita uma mistura homogênea com fuligem seca (<10 mesh) e ácido fosfórico concentrado, após foi adicionado diatomito, homogeneizada a mistura, após, o materiao foi levado à mufla (750°C) por 1 hora e 45 minutos. F = fuligem; H = ácido fosfórico; D = diatomito (relação em massa). Todas as amostras foram lavadas com água para reduzir solúveis, após, foram secas em estufas a 110°C por 12 horas.

TABELA XI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CAL= DA, TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COMPOSIÇÃO | ----- | 3F-3H-2D | 2,5F-2,5H 2,5D | 1,5F-1,5H 3D | 1F-1H-4D | 1F-1H-6D |
| BRIX CORRIGIDO | 56,6 | 59,6 | 56,7 | 60,4 | 59,8 | 57,6 |
| TURBIDEZ(U.N.) | 31,0 | 15,0 | 19,0 | 9,7 | 7,9 | 21,0 |
| T% 420nm | 26,0 | 30,5 | 52,0 | 55,0 | 35,0 | 51,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 812 | 678 | 394 | 333 | 592 | 400 |
| % DESCORAMENTO | --- | 16 | 51 | 59 | 27 | 51 |

AUMENTA A RELAÇÃO DE DIATOMITO NA AMOSTRA →

As amostras foram levadas à mufla (750°C) por 30 minutos, após, as amostras foram tratadas como mencionadas na Tabela X.

TABELA XII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 15 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TEMPO DE AQUECIMENTO NA MUFLA A 750°C, EM MINUTOS | ----- | 30 | 50 | 70 | 100 | 120 |
| BRIX CORRIGIDO | 57,1 | 60,6 | 60,8 | 60,7 | 62,0 | 61,7 |
| TURBIDEZ(U.N) | 29,5 | 3,6 | 3,5 | 2,4 | 3,8 | 3,4 |
| T% 420nm | 20,0 | 75,0 | 74,0 | 33,0 | 67,0 | 50,5 |
| COR ICUMSA(U.I) | 957 | 160 | 168 | 617 | 215 | 371 |
| % DESCORAMENTO | --- | 83 | 82 | 35 | 77 | 61 |

AMOSTRAS:- 2,5F + 2,5H + 2,5D. As amostras foram tratadas como mencionadas na Tabela X.

TABELA XIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TEMPERATURA(°C) DE AQUECIMENTO NA MUFLA POR 45 MINUTOS | | 550 | 650 | 750 | 850 | 1000 |
| BRIX CORRIGIDO | 60,1 | 59,4 | 60,4 | 60,0 | 62,4 | 61,1 |
| TURBIDEZ (U.N) | 30,0 | 5,5 | 4,1 | 4,6 | 5,2 | 6,3 |
| T% 420nm | 34,0 | 60,0 | 55,0 | 58,0 | 51,0 | 49,0 |
| COR ICUMSA (U.I) | 608 | 292 | 333 | 307 | 361 | 392 |
| % DESCORAMENTO | --- | 52 | 45 | 49 | 40 | 35 |

AMOSTRAS:- 2,5F + 2,5H + 2,5D. As amostras foram tratadas como mencionadas na Tabela X.

TABELA XIV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE, 250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COMPOSIÇÃO | ----- | 2,5F-2,5H 2,5D | 2,8F-2,2H 2,5D | 3,3F-1,7H 2,5D | 3,8F-1,2H 2,5D | 4,5F-0,5H 2,5D |
| BRIX CORRIGIDO | 58,4 | 58,9 | 62,4 | 59,9 | 59,2 | 59,3 |
| TURBIDEZ(U.N) | 23,0 | 4,2 | 4,4 | 3,5 | 4,2 | 5,2 |
| T% 420nm | 37,0 | 65,0 | 58,0 | 57,0 | 57,0 | 56,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 576 | 246 | 292 | 317 | 321 | 331 |
| % DESCORAMENTO | --- | 57 | 49 | 45 | 44 | 42 |

Amostras tratadas a 550°C na mufla por 45 minutos. As amostras foram tratadas como mencionado na Tabela X.

TABELA XV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. 2,5g DE ADSORVENTE

250g DE CALDA, TEMPO DE AGITAÇÃO 10 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COMPOSIÇÃO | ------ | F5,0-H0,0 2,5D* | F5,0-H0,0 2,5D | F4,5-H0,5 2,5D* | F4,5-H0,5 2,5D | F2,5-H2,5 2,5D |
| BRIX CORRIGIDO | 52,9 | 53,9 | 53,9 | 56,4 | 55,9 | 58,9 |
| TURBIDEZ(U.N) | 9,0 | 4,4 | 3,7 | 2,8 | 2,7 | 2,7 |
| T% 420nm | 38,0 | 41,0 | 45,0 | 45,0 | 43,0 | 48,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 637 | 569 | 510 | 488 | 516 | 419 |
| % DESCORAMENTO | --- | 10 | 20 | 23 | 19 | 34 |

D* - Diatomito da Reagem

Amostras tratadas a 550°C na mufla por 45 minutos. Demais procedimentos foram idênticos aos mencionados na Tabela X.

TABELA XVI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 45 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C (ADSORVENTE DE FULIGEM).

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| QUANTIDADE DE ADSORVENTE(9) | | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 1,0 |
| BRIX CORRIGIDO | 51,0 | 55,0 | 59,5 | 61,4 | 59,2 | 60,8 | 61,2 |
| TURBIDEZ(U.N) | 3,9 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 2,0 | 2,2 | 2,5 |
| T% 420nm | 43 | 65 | 57 | 52 | 51 | 48 | 40 |
| COR ICUMSA(U.I) | 582 | 271 | 321 | 359 | 385 | 408 | 504 |
| % DESCORAMENTO | ---- | 53 | 45 | 38 | 34 | 30 | 13 |

200g de fuligem (1% umidade) $<$10 mesh
200g de ácido fosfórico concentrado
100g de diatomito
Após homogeneizado o material é levado à mufla(550°C)por 45 minutos, após, o adsorvente é lavado abundantemente com água e seco a 110°C por 12 horas. Adsorvente utilizado (100-250 mesh), calda de açúcar utilizada: calda preparada para cada ensaio foi de 100g de açúcar bruto com 100g de água.

TABELA XVII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO CARVÃO DE OSSOS COMO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 45 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C. (CARVÃO DE OSSO).

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| QUANTIDADE DE ADSORVENTE(g) | | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 1,0 |
| BRIX CORRIGIDO | 51,4 | 57,2 | 55,7 | 58,3 | 59,3 | 60,5 | 57,2 |
| TURBIDEZ (U.N) | 3,9 | 11,0 | 4,4 | 3,9 | 3,8 | 3,4 | 2,7 |
| T% 420nm | 43 | 69 | 54 | 48 | 46 | 43 | 44 |
| COR ICUMSA (U.I) | 573 | 221 | 382 | 431 | 444 | 470 | 488 |
| % DESCORAMENTO | --- | 61 | 33 | 25 | 22 | 18 | 15 |

Carvão de osso utilizado (100-250 mesh). Calda de açúcar utilizada: calda preparada para cada ensaio foi de 100g de açúcar bruto com 100g de água.

TABELA XVIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE (ADSORVENTE DE FULIGEM) EM COLUNA DE LEITO FIXO. TEMPERATURA 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | CALDA APÓS PASSAGEM PELA COLUNA |
|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 65,0 | 62,5 |
| T% 420nm | 56,0 | 65,5 |
| COR ICUMSA (U.I) | 293 | 224 |
| % DESCORAMENTO | ---- | 23% |
| VAZÃO MÉDIO | ---- | 30ml/h |

ADSORVENTE AH:- O adsorvente foi preparado utilizando 56,25g de fuligem seca ( $<$10 mesh), 56,25g de ácido fosfórico concentrado e, 56,25g de diatomito. Após secagem o material foi misturado com 8% de bentonita, colocado água para dar plasticidade e comprimido a 10.000lbf/in$^2$ por 10 minutos. Finalmente, o material foi levado à mufla com os seguintes tempos e temperaturas de ativação: 1 hora a 150°C, 2 horas a 200°C, 3 horas a 250°C, 2 horas a 350°C, 35 minutos a 500°C e 10 minutos a 550°C. Desligada a mufla, o material só é retirado após 15 horas, lavado e secado a 110°C por 22 horas. Usamos 13,5g do carvão ativo de fuligem ($>$1,6mm e $<$4,7mm) altura do leito = 50cm; diâmetro do leito = 1cm. (10.000lbf/in$^2$=703kgf/cm$^2$)

TABELA XIX - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO. TEMPO DE AGITAÇÃO 20 MINUTOS, TEMPERATURA 80°C, GRANULOMETRIA DO ADSORVENTE 48-100 MESH, 3,5g DE ADSORVENTE EM 200ml DE CALDA.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | CARVÃO DE OSSO | CARVÃO ATIVO DE FULIGEM (A) | CARVÃO ATIVO DE FULIGEM (B) |
|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 49,4 | 54,9 | 45,0 | 56,1 |
| T% 420nm | 57 | 64 | 80 | 77 |
| COR ICUMSA(U.I) | 401 | 280 | 179 | 160 |
| % DESCORAMENTO | --- | 30 | 55 | 60 |

Carvão Ativo de Fuligem (A):- preparado com 200g de fuligem, 200g de ácido fosfórico concentrado e 100g de diatomito. Levado à mufla: 550°C por 45 minutos.
Carvão Ativo de Fuligem (B):- é o adsorvente AH, só que na granulometria 48-100 mesh

TABELA XX - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE (SUPORTE),TEMPERATURA DE 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 63,5 | 58,0 | 58,5 | 58,0 | 60,5 |
| T% 420nm | 57,0 | 62,0 | 63,0 | 60,0 | 60,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 298 | 280 | 268 | 299 | 284 |
| % DESCORAMENTO | --- | 6 | 10 | (*) | 4 |
| FLUXO | --- | 36ml/h | 105ml/h | 120ml/h | 56ml/h |

(*) Não descorou

A coluna utilizada foi de 1cm de diâmetro interno, tendo um leito com 22g de "suporte" (altura = 56cm). O "suporte" possuia granulometria (1,168mm-2,36mm). O "suporte" foi preparado a partir do adsorvente AH, levando o mesmo à mufla com a seguinte relação de temperatura e tempos: 100°C (10), 200°C (30), 400°C (240), 600°C (35), 700°C (35)750°C (15), 800°C (25), 850°C (10), 900°C (15); tempo em minutos. O fluxo B foi feito imediatamente ao de A; após, foi deixado fluir 500ml de calda e em seguida foi realizado o fluxo C e em seguida o fluxo D.

TABELA XXI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE DE FULIGEM E TENDO UM SUPORTE. TEMPERATURA DE 80°C.

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 58,9 | 24,9 | 38,2 | 45,2 | 39,7 |
| T% 420mm | 53,0 | 70,0 | 79,0 | 63,0 | 84 |
| COR ICUMSA(U.I) | 368 | 534 | 227 | 372 | 182 |
| % DESCORAMENTO | --- | (*) | 38 | (*) | 50 |
| FLUXO DE CALDA | --- | 10,5ml/h | 12ml/h | 9ml/h | 7,5ml/h |

(*) Não descorou

A coluna foi montada, tendo na parte inferior do leito fixo, uma quantidade do suporte, comentado na Tabela anterior, sendo 11g de suporte, perfazendo uma altura de 28cm; na parte superior temos 28g de adsorvente de fuligem (AH), perfazendo uma altura de 28cm. Temos então um leito total de 1,0cm de diâmetro e 56cm de altura. Granulometria do adsorvente AH (48-100 mesh).

TABELA XXII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA 80°C)

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 62,0 | 59,6 | 61,0 | 62,6 | 61,6 | 63,6 | 63,6 |
| T% 420nm | 53,0 | 74,0 | 75,0 | 71,0 | 68,0 | 66,0 | 67,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 318 | 170 | 158 | 181 | 209 | 217 | 209 |
| % DESCORAMENTO | -- | 46 | 50 | 43 | 34 | 32 | 34 |
| FLUXO DE CALDA | | 22ml/h | 30ml/h | 43ml/h | 22ml/h | 225ml/h | 133ml/h |

O suporte foi usado na mesma condição da Tabela anterior.
Granulometria do carvão de osso (28-48 mesh)
Massa do carvão de ossos = 15g
Altura do leito de carvão de ossos na coluna = 28cm

TABELA XXIII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA 80°C)

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 65,1 | 59,1 | 59,0 | 60,6 | 60,6 | 59,6 |
| T% 420nm | 53,0 | 64,0 | 70,0 | 58,0 | 64,0 | 70,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 320 | 255 | 204 | 303 | 248 | 204 |
| % DESCORAMENTO | | 20 | 36 | 5 | 22 | 36 |
| FLUXO DE CALDA | | 32ml/h | 20ml/h | 149ml/h | 50ml/h | 20ml/h |
| TURBIDEZ (U.N) | 16,0 | 5,5 | 5,6 | 8,3 | 7,8 | 5,0 |

Granulometria do carvão (14-28 mesh)
Massa do carvão = 26,6g; altura = 51,0cm
Suporte inorgânico = 2,6g; altura 7,0cm
Pérolas de vidro de diâmetro 2mm (10,58g)

TABELA XXIV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA 80°C)

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B |
|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 67,0 | 67,0 | 67,0 |
| T% 420nm | 71,0 | 80,0 | 85,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 166 | 109 | 79 |
| % DESCORAMENTO | | 34 | 52 |
| FLUXO DE CALDA | | 38ml/h | 38ml/h |
| TURBIDEZ (U.N) | 2,5 | 8,5 | 7,0 |

Granulometria do carvão (14-28 mesh)
Massa do carvão = 26,8g; altura = 51,0cm
Suporte inorgânico = 5,0g
Pérolas de vidro de diâmetro = 2mm (10,58g)
Calda inicial: (União - Mooca). Calda de saída do auto filtro
Calda da Refinaria UNião - Mooca - polarização = 99,5 s; cor: 132 U.I. a 420nm
açúcares redutores = 0,09%; cinzas = 0,05%
Brix = 66,4 a 20°C

TABELA XXV - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM CARVÃO DE OSSOS E TENDO UM SUPORTE (TEMPERATURA 80°C)

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D |
|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 67,6 | 67,6 | 67,6 | 67,8 | 67,5 |
| T% 420nm | 69 | 85 | 95 | 94 | 93 |
| COR ICUMSA(U.I) | 179 | 78 | 30 | 35 | 25 |
| % DESCORAMENTO | | 56 | 83 | 80 | 86 |
| FLUXO DE CALDA | | 17ml/h | 48ml/h | 69ml/h | 74ml/h |
| TURBIDEZ (U.N) | 2,0 | 3,4 | 1,6 | 1,2 | 1,5 |

Granulometria do carvão (14-28 mesh); 33,2g de carvão (altura = 60cm)
Suporte com pérolas de poliestireno (diâmetro = 2mm); 3,3g
Suporte com pérolas de vidro (diâmetro = 2mm) 1,6g
Calda: Refinaria União - Mooca

TABELA XXVI - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR EM COLUNA DE LEITO FIXO COM ADSORVENTE DE FULIGEM E TENDO UM SUPORTE (ADSORVENTE AH - TEMPERATURA 80°C)

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 67,0 | 66,5 | 67,5 | 67,0 | 68,0 | 66,0 | 67,0 |
| T% 420nm | 68,0 | 85,0 | 88,0 | 88,0 | 87,5 | 90,0 | 86,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 188 | 80 | 62 | 62 | 64 | 53 | 74 |
| % DESCORAMENTO | | 57 | 67 | 67 | 66 | 72 | 61 |
| FLUXO DE CALDA | | 47ml/h | 105ml/h | 80ml/h | 39ml/h | 13ml/h | 39ml/h |
| TURBIDEZ (U.N) | 2,2 | 3,3 | 2,0 | 2,2 | 1,5 | 1,0 | 1,5 |

Granulometria (14-28 mesh) 28,6g
Suporte - Pérolas de vidro = 1,6g
Pérolas de poliestireno = 3,3g
Calda: Refinaria União - Mooca

TABELA XXVII - DESCORAMENTO DE CALDA DE AÇÚCAR USANDO ADSORVENTE EM SUSPENSÃO POR AGITAÇÃO

| AMOSTRA | CALDA INICIAL | CARVÃO ALEMÃO | CARVÃO DE OSSO | ADSORVENTE DE FULIGEM | FULIGEM |
|---|---|---|---|---|---|
| BRIX CORRIGIDO | 66,5 | 67,5 | 68,0 | 68,0 | 68,5 |
| T% 420nm | 72,5 | 90,0 | 82,0 | 81,0 | 68,0 |
| COR ICUMSA(U.I) | 159 | 51 | 95 | 100 | 182 |
| % DESCORAMENTO | | 68 | 40 | 37 | não desc. |
| TURBIDEZ (.N) | 4,0 | 3,0 | 2,0 | 2,5 | 2,0 |

Temperatura 80°C; agitação 20 minutos;
Granulometria $<$100 mesh
1,0 grama de adsorvente em 200 ml de calda.
Calda: Refinaria União - Mooca
Turbidez: leitura antes do acerto do potencial hidrogeniônico
Adsorvente de fuligem = AH

TABELA XXVIII - ESPÉCIES QUÍMICAS - ELEMENTOS (μg/g)

| AMOSTRA | P | K | Ca | Mg | S | Fe | Cu | Mn | Zn | B | Na | Al | Li | Co | Pb | Cd | Ni | Cr | Ba |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BAGAÇO* | 200 | 1700 | 600 | 500 | 300 | 151 | 13 | 36 | 27 | 8 | 11 | 89 | 472 | <5 | | | | | |
| FULIGEM** | | | 20437 | 9112 | | 10587 | 175 | 996 | 1575 | | | 19625 | | | 393 | 38,1 | 284 | 63,1 | 516 |
| CARVÃO "ADSORVENTE" DE FULIGEM AH** | | | 10650 | 5288 | | 28750 | 308 | 736 | 1083 | | | 28000 | | | 392 | 504 | 226 | 558 | 96,8 |
| CARVÃO DE OSSOS** | | | 118000 | 502 | | 788 | 21,2 | 64,8 | 442 | | | 1223 | | | 275 | 29,5 | 317 | 550 | 169 |
| CARVÃO RIEDEL "ALEMÃO"* | 600 | 4300 | 12000 | 1800 | 500 | 957 | 16 | 264 | 41 | 60 | 435 | 1214 | 1690 | <5 | | | | | |

(*) Análises efetuadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Seção de Radioquímica e Química Analítica da USP de Piracicaba

(**) Análises efetuadas no Instituto de Química da USP - São Paulo - Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica.

TABELA XXIX - PODER ADSORVENTE (ADSORÇÃO DE IODO).

| QUANTIDADE DE CARVÃO UTILIZADO(g)EM 100 ml DE SOLUÇÃO IODO-IODETO DE POTÁSSIO 0,1N | VOLUME GASTO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,1N (ml) PARA TITULAR 25 ml DO LÍQUIDO CONTENDO IODO AINDA NÃO ADSORVIDO PELO CARVÃO | | | |
|---|---|---|---|---|
| | FULIGEM | CARVÃO ATIVO DE FULIGEM | CARVÃO DE OSSO | CARVÃO ALEMÃO |
| 0,05 | 23,9 | 23,9 | 22,6 | 20,0 |
| 0,2 | 23,5 | 23,0 | 21,9 | 17,4 |
| 0,4 | 22,5 | 22,9 | 21,7 | 15,3 |
| 0,6 | 22,0 | 22,8 | 21,6 | 12,2 |
| 0,8 | 21,6 | 22,6 | 21,5 | 9,0 |
| 1,0 | 21,1 | 22,5 | 21,4 | 7,0 |
| 1,3 | 20,0 | 22,4 | 21,2 | 3,9 |
| 1,6 | 19,1 | 22,0 | 21,0 | 1,9 |
| 1,9 | 18,7 | 21,4 | 20,5 | 1,2 |
| 2,5 | 17,8 | 20,7 | 19,4 | 0,9 |
| 3,0 | 16,4 | 20,2 | 19,1 | 0,2 |
| 3,5 | 15,2 | 20,0 | 18,4 | 0,1 |
| 4,0 | 14,0 | 19,5 | 17,6 | 0,0 |

TABELA XXX - IODO ADSORVIDO NO TRATAMENTO COM CARVÃO

| QUANTIDADE DE CARVÃO UTILIZADO(g)EM 100 ml DE SOLUÇÃO IODO-IODETO DE POTÁSSIO 0,1N | IODO ADSORVIDO (mg) PELO CARVÃO EM 100 ml DE SOLUÇÃO IODO-IODETO DE POTÁSSIO 0,1N | | | |
|---|---|---|---|---|
| | FULIGEM | CARVÃO ATIVO DE FULIGEM | CARVÃO DE OSSO | CARVÃO ALEMÃO |
| 0,05 | 56,1 | 56,1 | 122,4 | 255,0 |
| 0,2 | 76,5 | 102,0 | 158,1 | 387,6 |
| 0,4 | 127,5 | 107,1 | 168,3 | 494,7 |
| 0,6 | 153,0 | 112,2 | 173,4 | 652,8 |
| 0,8 | 173,4 | 122,4 | 178,5 | 816,0 |
| 1,0 | 198,9 | 127,5 | 183,6 | 918,0 |
| 1,3 | 255,0 | 132,6 | 193,8 | 1076,1 |
| 1,6 | 300,9 | 153,0 | 204,0 | 1178,1 |
| 1,9 | 321,3 | 183,6 | 229,5 | 1213,8 |
| 2,5 | 367,2 | 219,3 | 285,6 | 1229,1 |
| 3,0 | 438,6 | 244,8 | 300,9 | 1264,8 |
| 3,5 | 499,8 | 255,0 | 336,6 | 1269,9 |
| 4,0 | 561,0 | 280,5 | 377,4 | 1275,0 |

TABELA XXXI - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO DE OSSOS.

| QUANTIDADE DE CARVÃO DE OSSO m(g) | CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE IODO c(g/l) | QUANTIDADE DE IODO ADSORVIDA x(g) | x/m (g/g) |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 11,526 | 1,224 | 2,44 |
| 2,0 | 11,169 | 1,581 | 0,79 |
| 4,0 | 11,067 | 1,683 | 0,42 |
| 6,0 | 11,016 | 1,734 | 0,29 |
| 8,0 | 10,965 | 1,785 | 0,22 |
| 10,0 | 10,914 | 1,836 | 0,18 |
| 13,0 | 10,812 | 1,938 | 0,15 |
| 16,0 | 10,710 | 2,040 | 0,13 |
| 19,0 | 10,455 | 2,295 | 0,12 |
| 25,0 | 9,894 | 2,856 | 0,11 |
| 30,0 | 9,741 | 3,009 | 0,10 |
| 35,0 | 9,384 | 3,366 | 0,10 |
| 40,0 | 8,976 | 3,774 | 0,09 |

TABELA XXXII - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO ALEMÃO

| QUANTIDADE DE CARVÃO ALEMÃO m(g) | CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE IODO c(g/l) | QUANTIDADE DE IODO ADSORVIDA x(g) | x/m (g/g) |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 10,200 | 2,550 | 5,10 |
| 2,0 | 8,874 | 3,876 | 1,94 |
| 4,0 | 7,803 | 4,947 | 1,24 |
| 6,0 | 6,222 | 6,528 | 1,09 |
| 8,0 | 4,590 | 8,160 | 1,02 |
| 10,0 | 3,570 | 9,180 | 0,92 |
| 13,0 | 1,989 | 10,761 | 0,83 |
| 16,0 | 0,969 | 11,781 | 0,74 |
| 19,0 | 0,612 | 12,138 | 0,64 |
| 25,0 | 0,459 | 12,291 | 0,49 |
| 30,0 | 0,102 | 12,648 | 0,42 |
| 35,0 | 0,051 | 12,699 | 0,36 |
| 40,0 | 0,0 | 12,750 | 0,32 |

TABELA XXXIII- VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. FULIGEM.

| QUANTIDADE DE FULIGEM m(g) | CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE IODO c(g/l) | QUANTIDADE DE IODO ADSORVIDA x(g) | x/m (g/g) |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 12,189 | 0,561 | 1,12 |
| 2,0 | 11,985 | 0,765 | 0,38 |
| 4,0 | 11,475 | 1,275 | 0,32 |
| 6,0 | 11,22 | 1,530 | 0,25 |
| 8,0 | 11,016 | 1,734 | 0,22 |
| 10,0 | 10,761 | 1,989 | 0,20 |
| 13,0 | 10,200 | 2,550 | 0,20 |
| 16,0 | 9,741 | 3,009 | 0,19 |
| 19,0 | 9,537 | 3,213 | 0,17 |
| 25,0 | 9,078 | 3,672 | 0,15 |
| 30,0 | 8,364 | 4,386 | 0,15 |
| 35,0 | 7,752 | 4,998 | 0,14 |
| 40,0 | 7,140 | 5,610 | 0,14 |

TABELA XXXIV - VALORES PARA DETERMINAR ISOTERMA SEGUNDO FREUNDLICH. CARVÃO DE FULIGEM.

| QUANTIDADE DE CARVÃO DE FULIGEM m(g) | CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE IODO c(g/l) | QUANTIDADE DE IODO ADSORVIDA x(g) | x/m (g/g) |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 12,189 | 0,561 | 1,12 |
| 2,0 | 11,730 | 1,020 | 0,51 |
| 4,0 | 11,679 | 1,071 | 0,27 |
| 6,0 | 11,628 | 1,122 | 0,19 |
| 8,0 | 11,526 | 1,224 | 0,15 |
| 10,0 | 11,475 | 1,275 | 0,13 |
| 13,0 | 11,424 | 1,326 | 0,10 |
| 16,0 | 11,220 | 1,530 | 0,10 |
| 19,0 | 10,914 | 1,836 | 0,10 |
| 25,0 | 10,557 | 2,193 | 0,09 |
| 30,0 | 10,302 | 2,448 | 0,08 |
| 35,0 | 10,200 | 2,550 | 0,07 |
| 40,0 | 9,945 | 2,805 | 0,07 |

TABELA XXXV - NÚMERO DE IODO

| | |
|---|---|
| CARVÃO ALEMÃO ..... | 788 mg/g |
| CARVÃO DE OSSO ..... | 29 mg/g |
| CARVÃO ADSORVENTE DE FULIGEM AH ..... | 4 mg/g |
| FULIGEM ..... | 7 mg/g |

TABELA XXXVI - ADSORÇÃO DE FENOL

| AMOSTRA | VOLUME AMOSTRADO (µl) (*) | ABSORBÂNCIA | CONCENTRAÇÃO (ppm) RESIDUAL | QUANTIDADE DE FENOL ADSORVIDO (ppm) |
|---|---|---|---|---|
| PADRÃO DE FENOL 0,5% MASSA/VOLUME | 200 | 0,7419 | 375,65 | |
| CARVÃO DE OSSOS | 200 | 0,6832 | 344,13 | 31,52 |
| CARVÃO ATIVO ALEMÃO | 200 | 0,2259 | 98,58 | 277,07 |
| ADSORVENTE DE FULIGEM AH | 200 | 0,6396 | 320,72 | 54,93 |
| FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR | 200 | 0,5209 | 256,98 | 118,67 |

(*) Volume da amostra acima citado foi completado com água destilada até 25ml.

TABELA XXXVII - PROPRIEDADES DE CARVÕES ATIVOS E APLICAÇÕES (ABE, 1980a)

| CARVÃO | MATÉRIA-PRIMA | USO | NÚMERO DE IODO(mg/g) | ÁREA ESPECÍFICA ($m^2/g$) | VOLUME DE POROS (ml/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | Carvão | Descoloração. | 1100 | 1440 | 1,15 |
| B | Casca de coco | Recuperação de solvente. | 1061 | 978 | 0,479 |
| C | Casca de coco | Tratamento de água residuária. | 936 | 704 | 0,363 |
| D | Madeira | Descoloração. | 1010 | 1420 | 1,46 |
| E | Madeira | Recuperação de solvente. | 1186 | 1164 | 0,714 |
| F | Carvão | Tratamento de água residuária. | 1141 | 1015 | 0,676 |
| G | Carvão | Tratamento de água residuária. | 1195 | 1215 | 0,662 |
| H | Casca de coco | Descoloração. | 1130 | 941 | 0,657 |
| I | Casca de coco | Tratamento de água. | 1130 | 953 | 0,583 |
| J | Carvão | Tratamento de água residuária. | 916 | 824 | 0,437 |
| K | Carvão | Tratamento de água residuária. | 986 | 831 | 0,607 |
| L | Casca de coco | Descoloração | 830 | 834 | 0,353 |
| M | Carvão | Tratamento de água residuária. | 828 | 707 | 0,443 |
| N | Casca de coco | Descoloração. | 1115 | 994 | 0,678 |
| O | Casca de coco | Catálise. | 1217 | 1374 | 0,770 |
| P | Casca de coco | Tratamento de água residuária. | 944 | 658 | 0,548 |
| Q | Carvão | Descoloração. | 936 | 1010 | 0,568 |
| R | Casca de coco | Tratamento de água. | 1167 | 1182 | 0,600 |
| S | carvão | Tratamento de água residuária. | 1027 | 923 | 0,597 |
| T | casca de coco | Recuperação de solvente. | 1037 | 788 | 0,567 |

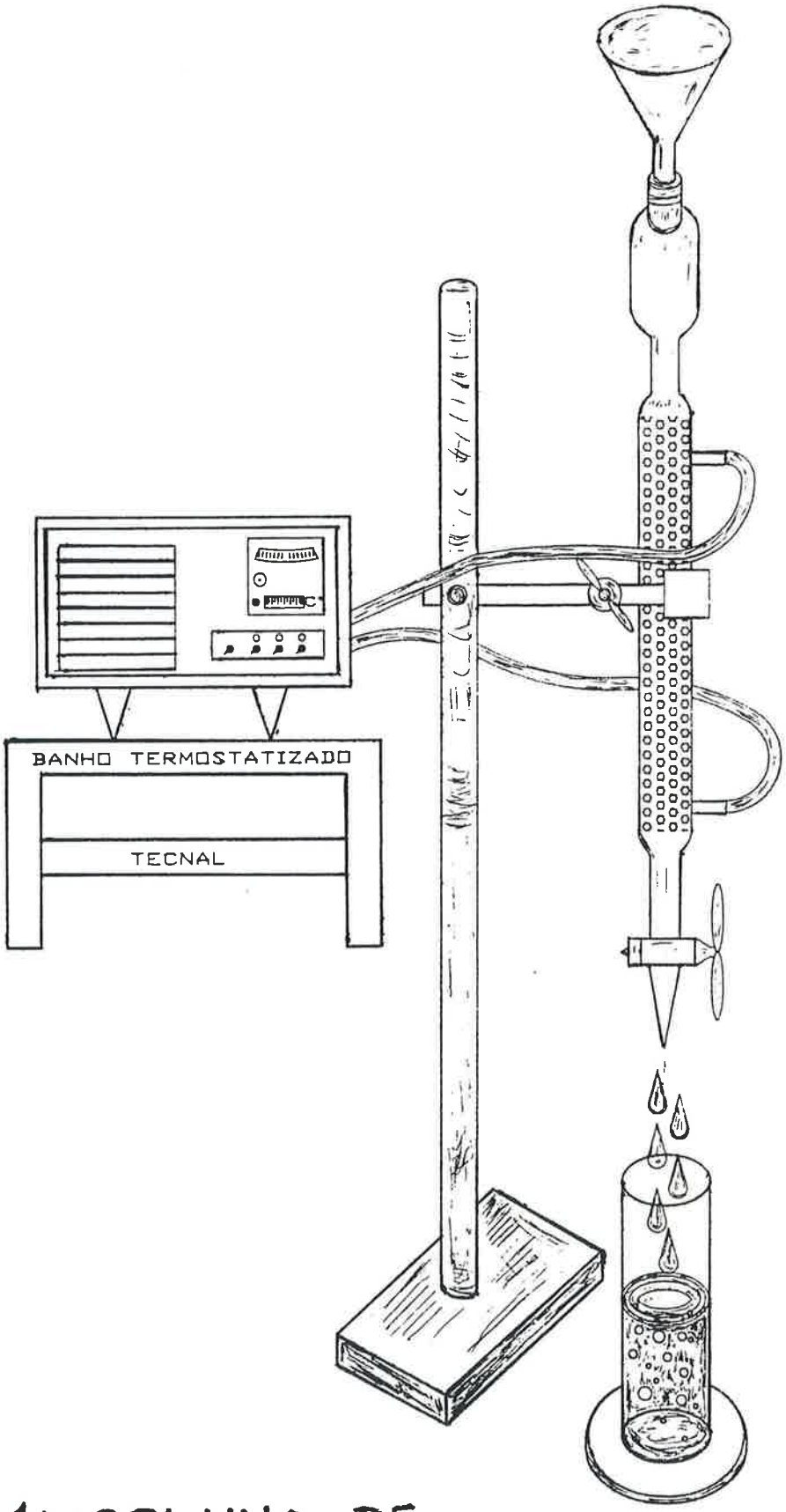



FIGURA 1:- COLUNA DE ADSORÇÃO COM LEITO FIXO

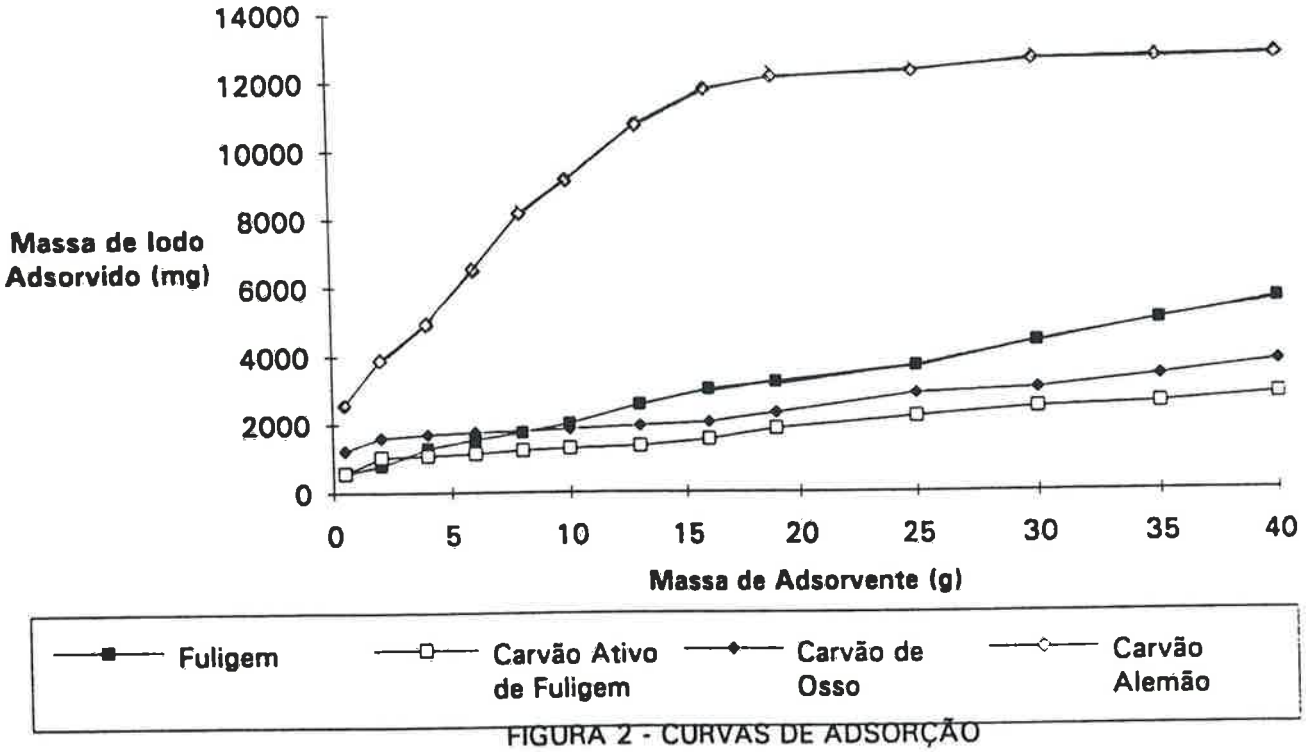
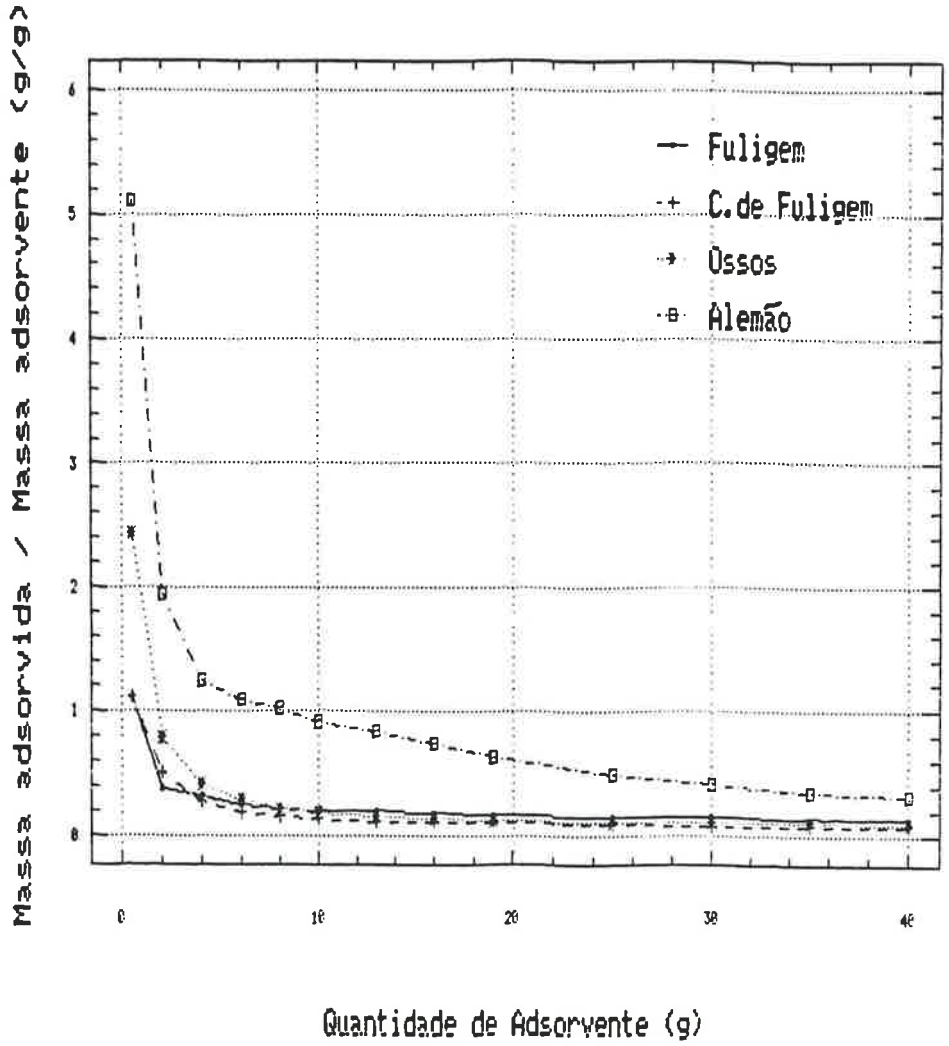



FIGURA 2 - CURVAS DE ADSORÇÃO



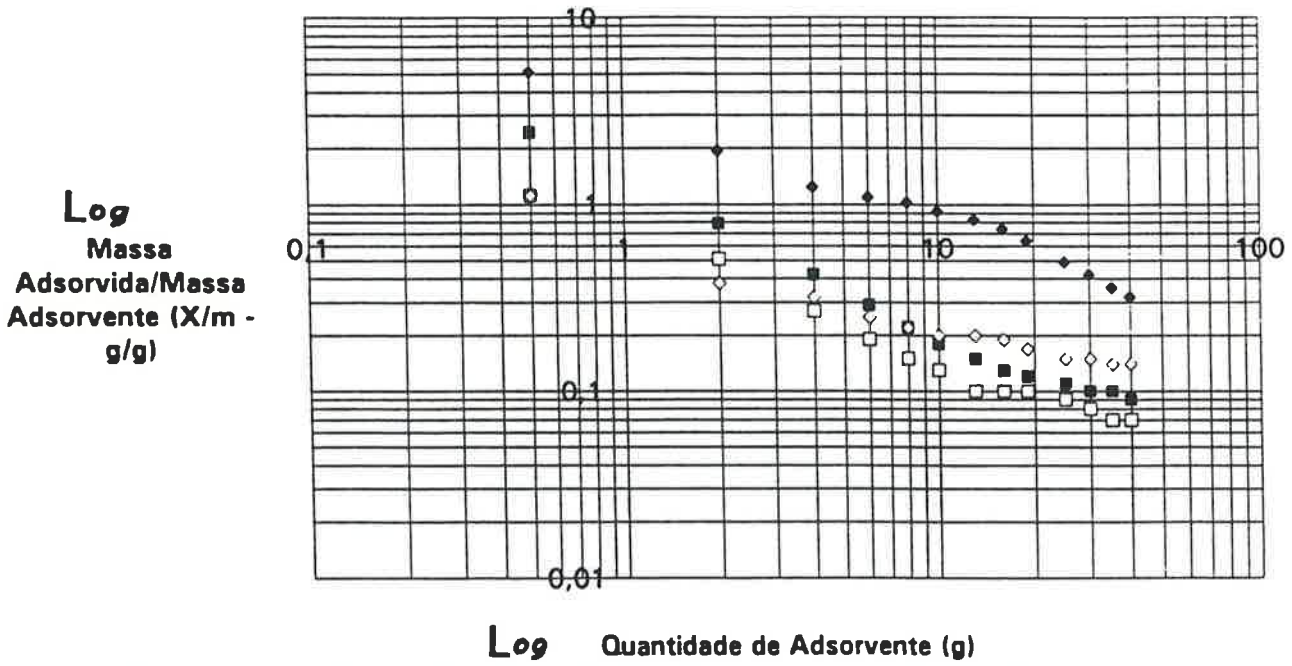




FIGURA 3 - ISOTERMAS DE FREUNDLICH

| DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| NOME | CARVAO DE OSSOS | | VOL. TOTAL DE POROS (ml/g) | | 0.23 |
| CODIGO | BP | | RAIO MEDIO (A) | | 74 |
| DATA | 0.00 | | MASSA AMOSTRAL (g) | | 1.2293 |
| Penetracao da agulha (mm) | Porosidade Acumulada (mm^3/g) | Raio de poro (angstron) | Penetracao da agulha (mm) | Porosidade Acumulada (mm^3/g) | Raio de poro (angstron) |
| 0.1 | 0 | 75000 | 14.8 | 68 | 144 |
| 0.5 | 2 | 37500 | 15.9 | 73 | 134 |
| 1.0 | 4 | 7500 | 16.9 | 77 | 125 |
| 1.5 | 7 | 3750 | 17.6 | 80 | 117 |
| 1.5 | 7 | 1875 | 18.8 | 86 | 110 |
| 1.6 | 7 | 1250 | 20.8 | 95 | 104 |
| 4.3 | 20 | 938 | 22.5 | 103 | 99 |
| 6.6 | 31 | 750 | 24.0 | 109 | 94 |
| 7.7 | 35 | 625 | 28.2 | 134 | 83 |
| 8.5 | 39 | 536 | 32.4 | 146 | 75 |
| 9.0 | 42 | 469 | 35.3 | 160 | 68 |
| 9.6 | 46 | 417 | 36.6 | 174 | 63 |
| 10.7 | 49 | 375 | 41.2 | 187 | 56 |
| 11.4 | 53 | 313 | 42.2 | 191 | 54 |
| 12.1 | 56 | 268 | 45.5 | 207 | 50 |
| 12.6 | 59 | 234 | 47.0 | 213 | 47 |
| 13.5 | 62 | 208 | 47.0 | 213 | 44 |
| 14.0 | 64 | 188 | 48.6 | 221 | 42 |
| 14.4 | 66 | 170 | 50.1 | 227 | 39 |
| 14.5 | 66 | 156 | 50.9 | 230 | 36 |

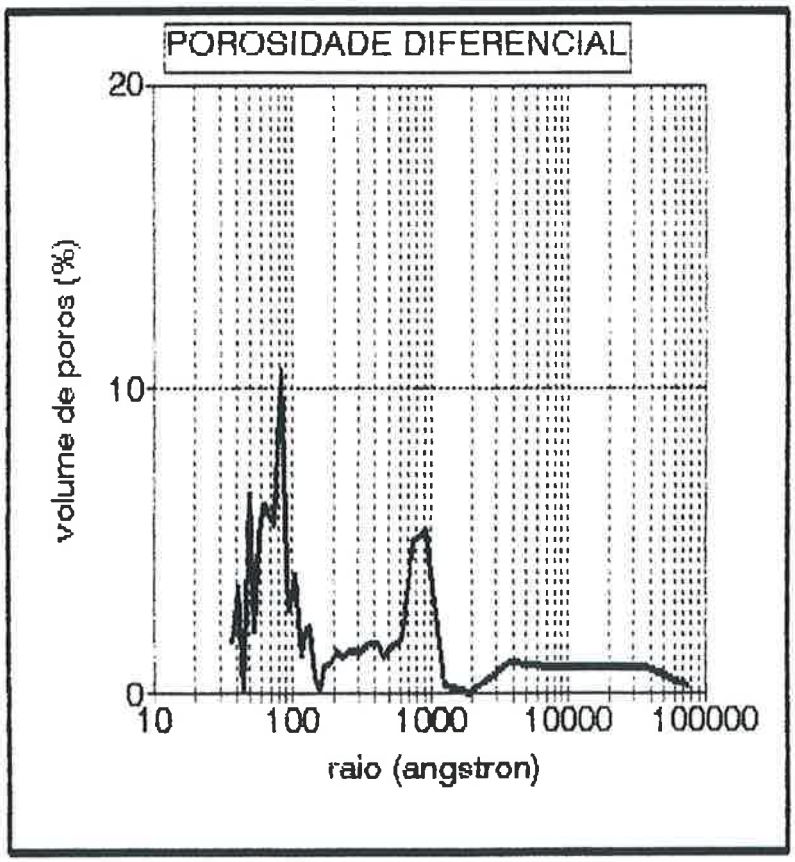



FIGURA 4. POROSIDADE - CARVÃO DE OSSOS

DISTRIBUICAO DO VOLUME DE POROS

| NOME | CARVAO DE FULIGEM | | VOL. TOTAL DE POROS (ml/g) | 0.78 |
|---|---|---|---|---|
| CODIGO | AP | | RAIO MEDIO (A) | 144 |
| DATA | 0.00 | | MASSA AMOSTRAL (g) | 0.0844 |

| Penetracao da aguina (mm) | Porosidade Acumulada (mm^3/g) | Raio de poro (angstron) | Penetracao da aguina (mm) | Porosidade Acumulada (mm^3/g) | Raio de poro (angstron) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.7 | 47 | 75000 | 10.2 | 674 | 144 |
| 1.4 | 95 | 37500 | 10.2 | 674 | 134 |
| 4.8 | 320 | 7500 | 10.5 | 694 | 125 |
| 6.6 | 442 | 3750 | 10.6 | 695 | 117 |
| 7.8 | 520 | 1875 | 10.6 | 695 | 110 |
| 8.4 | 564 | 1250 | 10.7 | 698 | 104 |
| 8.6 | 577 | 938 | 10.8 | 702 | 99 |
| 8.7 | 584 | 750 | 10.8 | 696 | 94 |
| 8.8 | 596 | 625 | 10.9 | 703 | 88 |
| 8.9 | 596 | 536 | 11.1 | 687 | 75 |
| 9.1 | 611 | 469 | 11.5 | 714 | 68 |
| 9.2 | 615 | 417 | 11.6 | 709 | 63 |
| 9.4 | 625 | 375 | 11.8 | 725 | 58 |
| 9.5 | 638 | 313 | 11.9 | 729 | 54 |
| 9.5 | 636 | 268 | 12.1 | 742 | 50 |
| 9.7 | 642 | 234 | 12.3 | 750 | 47 |
| 9.8 | 653 | 208 | 12.5 | 761 | 44 |
| 9.9 | 660 | 188 | 12.7 | 771 | 42 |
| 10.0 | 668 | 170 | 12.8 | 772 | 39 |
| 10.0 | 660 | 156 | 12.9 | 779 | 38 |

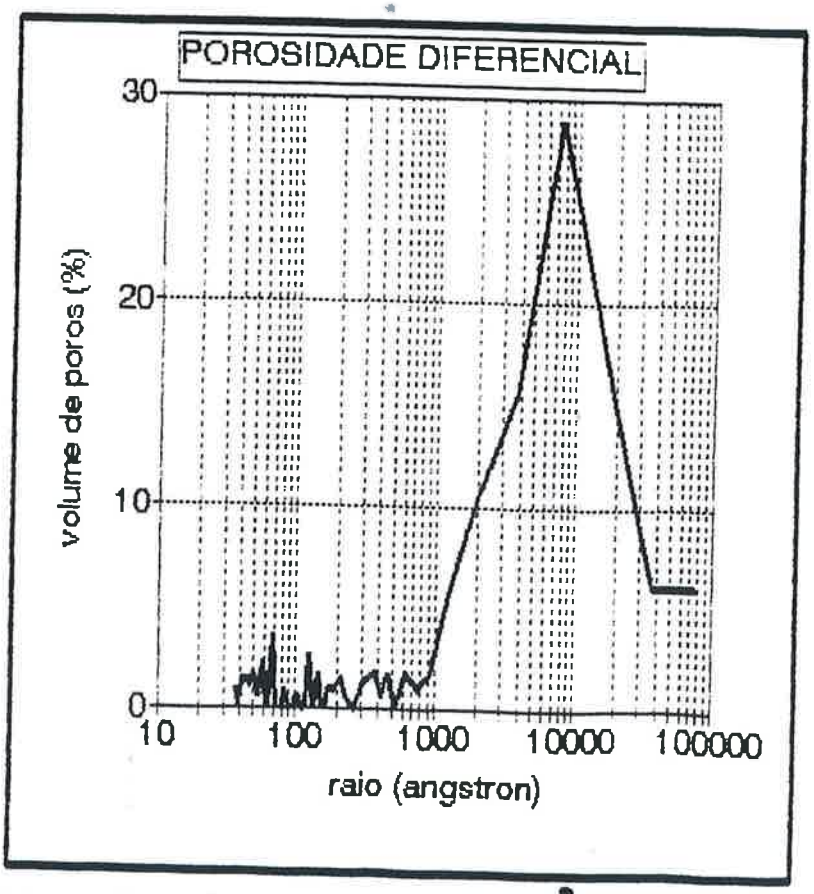



FIGURA 5. POROSIDADE – ADSORVENTE DE FULIGEM AH