



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

- Mestrado - Doutorado -

**CARVÃO ATIVADO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA
PRODUZIDO EM FORNO MICRO-ONDAS.**

por

Alexandre Freire Bezerra

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção de grau de Mestre.*

ALEXANDRE FREIRE BEZERRA

**CARVÃO ATIVADO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA
PRODUZIDO EM FORNO MICRO-ONDAS**

*Dissertação apresentada ao curso de
Pós-Graduação em engenharia mecânica
da Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para a
obtenção do Grau de Mestre.*

Orientador: Professor Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

CARVÃO ATIVADO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA PRODUZIDO EM FORNO MICRO- ONDAS

por

Alexandre Freire Bezerra

Dissertação aprovada em 21 de setembro de 2012

Período letivo 2012.1



Prof. Dr. EMERSON FREITAS JAGUARIBE
Orientador – UFPB



Prof. Dr. ABEL CAVALCANTE LIMA FILHO
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA
Examinador Externo – UFPB

DEDICATÓRIA

Dedico este Mestrado aos meus pais, Ary Pinheiro Bezerra, e Terezinha Freire Bezerra e ao meu irmão José Adriano Freire Bezerra, pelo exemplo de perseverança, honestidade e dedicação em tudo que realizam.

AGRADECIMENTOS

Uma palavra de agradecimento a todos aqueles que, de formas diversas, e em momentos diferentes, foram importantes para a realização deste trabalho, sobretudo:

A Deus;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo incentivo ao desenvolvimento científico do país e pela bolsa concedida;

Meu profundo agradecimento ao exímio orientador, Prof. Dr. Emerson F. Jaguaribe, que, através dos seus conhecimentos e valiosas discussões contribuiu, de forma significativa, para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos professores, que muito me honraram com suas participações na banca examinadora;

Aos amigos do Laboratório de Termoenergética, Júnior, Marcos, Fágner, Adriano, Benilton, Bruno e Cássio, pelo auxílio prestado ao longo da realização deste trabalho;

Aos amigos do Laboratório de Carvão Ativado Islanny, Jean e José Luiz pelo valioso incentivo no desenvolvimento desse trabalho;

À minha querida família, pela compreensão nos tantos momentos em que precisei estar ausente.

CARVÃO ATIVADO DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA PRODUZIDO EM FORNO MICRO-ONDAS

RESUMO

Carvão ativado, CA, é uma forma de carbono puro de grande porosidade, que adsorve moléculas ou íons de um meio fluido. É obtido a partir da queima controlada de precursores, geralmente, subprodutos de baixo custo, oriundos da agricultura, ou da indústria. Quando produzido em fornos convencionais, as temperaturas de trabalho podem ser superiores a 900 °C, reduzindo a menos de 20 % a massa de carvão produzida com relação à do precursor (rendimento). Isto se dá em virtude da grande degradação ocasionada pela frente de calor destes fornos, que lentamente se desloca da superfície ao núcleo da massa do precursor. Em consequência, via de regra, a massa específica final, ρ , registra valores abaixo de 0,5 g.cm⁻³. No caso das micro-ondas a degradação térmica da matéria se dá, de forma menos agressiva, do interior do precursor para o exterior, proporcionando carvões ativados mais densos, com microporosidade mais seletiva, e, logo, mais adequada ao armazenamento de gás. O presente trabalho relata a obtenção de carvões ativados, por via física e química, a partir do endocarpo do coco da baía, em um forno micro-ondas adaptado, onde é possível se programar rampas de temperaturas e razões de aquecimento. Avalia-se o consumo de energia elétrica do forno micro-ondas adaptado em relação ao do forno elétrico convencional. A área superficial de BET dos carvões química e fisicamente preparados foi superior a 1200 m².g⁻¹, a massa específica manteve-se próximo a 0,5 g.cm⁻³, e os rendimentos ficaram acima de 40 %. Ao se comparar o consumo de energia elétrica para produzir, tanto no forno convencional como no micro-ondas, uma determinada quantidade de carvão ativado, com área de BET superior a 800 m²/g, verificou-se que a redução gerada pelo micro-ondas foi de aproximadamente 3,2 kW.h, representando um percentual de economia de energia de 85,5 %.

Palavras chaves – Micro-ondas, Endocarpo de Coco, Carvão Ativado.

ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL PRODUCED IN MICROWAVE OVEN

ABSTRACT

Activated carbon, AC, is a pure state carbon with large porosity, which adsorbs molecules or ions from a fluid medium. In general, it is obtained from the controlled burning of agricultural or industrial by-products. When produced in conventional furnaces, the operating temperatures may rise up to 900°C, resulting in yields inferior to 20 %. The low yield is a consequence of the precursor's large thermal degradation caused by the heat wave front which moves slowly from the surface to its core. Therefore, there is a significant formation of meso and macropores, which lead to a final value of density, ρ , below of 0.5 g.cm⁻³. On the other hand, thermal degradation caused by microwaves is less aggressive. The heating process occurs from the core of the precursor to its exterior. As a consequence the activated carbons are denser, have a more selective microporosity, and are more suitable to gas storage. This paper reports the preparation and the results of the qualitative analysis of physically and chemically activated carbons, from coconut shell, using an adapted microwave oven. This adapted microwave allows the settling down of temperature programs' ramp and heating rates. The BET surface area of activated carbons prepared in the microwave oven surpassed 1200 m².g⁻¹, the apparent density situated at around 0.5 g.cm⁻³, and the yields remained above 40 %. Comparisons between the electricity consumption of the electrical conventional kiln and of the micro-wave oven in producing a certain quantity of an activated carbon with a BET surface area over 800 m²/g, showed that the use of the microwave oven had allowed, each time, a reduction of about 3,2 kW.h, which represents an average of electricity saving of 85.5 %.

Keywords – Microwave, Coconut Shell, Activated Carbon.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
CAPÍTULO II	4
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 FORNO ELÉTRICO TUBULAR	4
2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO FORNO MICRO-ONDAS	5
2.2.1 Surgimento	5
2.2.2 As ondas eletromagnéticas.....	5
2.2.3 Processo de aquecimento	7
2.2.4 Funcionamento.....	9
2.3 A TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	10
2.3.1 Fatores que afetam as Curvas Termogravimétricas	12
2.4 ENDOCARPO DE COCO DA BAIA	13
2.5 CARVÃO ATIVADO	13
2.6 ADSORÇÃO	14
2.6.1 Isoterma de Adsorção	15
2.6.2 Teoria de Langmuir	16
2.6.3 Teoria de Freundlich.....	17
2.6.4 Teoria BET	18
2.6.5 Informações Obtidas das Isotermas.	20
CAPÍTULO III	23
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	23
3.1 INTRODUÇÃO	23
3.2 EQUIPAMENTOS	23
3.2.1 A adaptação do Forno Micro-Ondas	23
3.2.2 A Balança Termogravimétrica.....	28
3.2.3 O Forno Elétrico Rotativo.....	29

3.2.4 Registrador Eletrônico	30
3.2.5 Analisador de qualidade de energia	31
3.2.6 Estufa	32
3.2.7 Balança Analítica	33
3.3 IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE MAIOR RADIAÇÃO INCIDENTE NO INTERIOR DO FORNO	33
3.4 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	34
3.4.1 Preparação da matéria prima.....	34
3.4.2 Ativação por Impregnação com Reagentes Químicos	36
3.4.3 Processos de Carbonização e Ativação.....	37
3.5 CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS	38
3.5.1 Densidade Aparente	38
3.5.2 Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros	38
CAPÍTULO IV	40
RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA	40
4.2 IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE MAIOR RADIAÇÃO INCIDENTE NO INTERIOR DO FORNO MICRO-ONDAS	41
4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	42
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	45
4.5 CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA E CORRENTE MÁXIMA.....	48
4.6 MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO ENDOCARPO NOS REATORES DOS FORNOS	48
CAPÍTULO V	50
CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Circuito simples resistivo.....	4
Figura 2.2 – Onda eletromagnética.....	6
Figura 2.3 – Espectro eletromagnético.....	7
Figura 2.4 – Representação de uma molécula de água na presença do campo elétrico.	8
Figura 2.5 – Diagrama em bloco do forno Micro-ondas.....	10
Figura 2.6 – Classificação das Termobalanças.....	11
Figura 2.7 – a) Coco da baía; b) Partes internas do coco da baía.....	13
Figura 2.8 – Tipos de Isotermas de Adsorção.....	20
Figura 3.1 – Forno micro-ondas.....	24
Figura 3.2 – Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção de carvão ativado usando o forno micro-ondas adaptado.....	24
Figura 3.3 – Controlador de Temperatura.....	25
Figura 3.4 – Termopar.....	25
Figura 3.5 – Sistema de Acionamento.....	26
Figura 3.6 – Furos na Lateral.....	26
Figura 3.7 – Tubulação de Escape.....	27
Figura 3.8 – Reator de Cerâmica.....	27
Figura 3.9 – Reator de Cerâmica Modificado.....	28
Figura 3.10 – Tubulações de cobre.....	28
Figura 3.11 – Balança Termogravimétrica.....	29
Figura 3.12 – Forno Elétrico Rotativo da CHINO acoplado à caldeira elétrica e sistema de alimentação gasosa.....	30
Figura 3.13 – Registrador eletrônico.....	31
Figura 3.14 – Analisador de Energia.....	31
Figura 3.15 – Conectores.....	32
Figura 3.16 – Estufa QUIMIS.....	33
Figura 3.17 – Balança Analítica.....	33

Figura 3.18 – Distribuição das Provetas.	34
Figura 3.19 – Endocarpo de coco secando ao sol.	35
Figura 3.20 – Calotas de endocarpo com fibras externas removidas.	35
Figura 3.21 – Moinho de Martelo.	35
Figura 3.22 – Esmeril.	36
Figura 3.23 – Separação granulométrica.	36
Figura 3.24 – Agitador Magnético.	36
Figura 3.25 – Provetas para Densidade Aparente.	38
Figura 3.26 – Microporosímetro.	39
Figura 4.1 – Endocarpo parcialmente carbonizado.	41
Figura 4.2 – Curvas TG e DTG do endocarpo in natura.	42
Figura 4.3 – Curvas TG e DTG do endocarpo quimicamente ativado.	43
Figura 4.4 – Curvas TG e DTG do carvão ativado química e fisicamente.	43
Figura 4.5 – Curvas TG e DTG do carvão quimicamente e fisicamente ativado com área inferior $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	44
Figura 4.6 – Curvas TG e DTG do carvão fisicamente ativado com duas rampas de temperatura.	45
Figura 4.7 – Curvas TG e DTG do carvão fisicamente ativado com rampa de aquecimento.	45
Figura 4.8 – Isotermas de Adsorção e Dessorção dos CAQF.	47
Figura 4.9 – Isotermas de adsorção e dessorção dos CAF.	47
Figura 4.10 – Monitoramento da temperatura do endocarpo nos fornos.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Análise Granulométrica	40
Tabela 4.2 – Carvões ativados	46
Tabela 4.3 – Consumo de Energia Elétrica e Corrente Máxima	48

LISTA DE SÍMBOLOS

BET – Brunauer, Emmett, Teller.

CA – Carvão ativado.

CAF – Carvão ativado fisicamente.

CAQ – Carvão ativado quimicamente.

CAQF – Carvão ativado quimicamente e fisicamente.

c_1 – Constante de Freundlich.

c_2 – Constante de Freundlich.

c_3 – Constante de BET.

DTG – Termogravimetria Derivada

σ – Área da superfície ocupada por uma única molécula de gás adsorvida

i – Corrente elétrica.

ICTAC – Internacional Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry.

K – Constante de velocidade.

LCA – Laboratório de Carvão Ativado.

N_A – Constante de Avogadro.

p – Pressão parcial do gás.

P – Potência elétrica.

P_o – Pressão de vapor do gás sobre a camada de adsorvato.

q_d – Variação de entalpia de dessorção da monocamada.

q_v – Variação de entalpia de vaporização do adsorvato líquido.

R1 – Resistência Elétrica.

S – Área superficial de BET.

θ – Grau de recobrimento.

t – Espessura do filme adsorvido.

TGA – Análise Termogravimétrica.

V – Volume do gás adsorvido na amostra.

V_∞ – Volume do gás que corresponde ao recobrimento de uma monocamada completa.

V_0 – Volume molar do gás (22,414 L).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Carvão ativado, CA, é uma forma de carbono puro de grande porosidade, que tem maior propensão para adsorver moléculas ou íons de um meio fluido. É obtido a partir da queima controlada de precursores, geralmente, subprodutos oriundos da agricultura. Quando produzido em fornos convencionais, as temperaturas de trabalho podem ser superiores a 900 °C, reduzindo, consideravelmente, a massa de carvão resultante com relação à do precursor (rendimento) [CRISPIM, 2009]. Isto se dá em virtude da grande degradação térmica ocasionada pela frente de calor destes fornos, que lentamente se desloca da superfície ao núcleo da massa do precursor. Em consequência, há grande formação de poros e perda de massa.

Dependendo das características da matéria-prima o aquecimento do precursor a partir do seu interior poderá permitir maior controle de temperatura, com transferência de calor mais efetiva entre a fonte e as moléculas do material. Neste caso, a energia a ser utilizada é a eletromagnética [RABELLO, 2005].

Nos últimos 20 anos, o aquecimento de alimentos por micro-ondas tem se tornado uma prática doméstica comum. Estima-se que hoje haja mais do que 225 milhões de fornos de micro-ondas nas residências em todo o mundo [RABELLO, 2005]. Uma das primeiras ocorrências do uso de forno de micro-ondas em aplicações que não o aquecimento de alimentos, remonta à década de 60 quando foi utilizado pela primeira vez para a secagem de cerâmica vermelha. No campo das ciências, a Química Analítica foi a primeira a utilizar o forno de micro-ondas, na preparação de amostras e atividades laboratoriais [KEYSON, 2006].

Alguns materiais refletem e armazenam as micro-ondas em diferentes graus de interação. A capacidade de armazenamento depende da profundidade de penetração das micro-ondas e da constante dielétrica, a qual indica o grau de polarização do material. Por sua vez, a penetração da radiação da micro-onda é função da massa específica do material [MAI et al.; BRUM, 2008, 2007].

Atualmente o desenvolvimento tecnológico da produção de carvão ativado busca minimizar a razão custo/benefício destes materiais. Por este motivo, em geral, se busca obter tais adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo, advindas, sobretudo, de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais, [OLIVEIRA, 2009]: O bagaço de cana-de-açúcar, o endocarpo do coco seco e o resíduo têxtil, são exemplos. O uso de precursores de origem vegetal com certos teores de umidade pode responder a ação das micro-ondas possibilitando a elevação da temperatura a níveis consideráveis em pequenos intervalos de tempo. Estes resíduos de origem vegetal com massas específicas adequadas dão origem a carvões ativados com características físicas adaptadas a diversas aplicações, dispensando-se menos tempo e quantidade menor de energia quando se compara àqueles exigidos por fornos convencionais. Desta maneira, o uso do forno micro-ondas, também, está relacionado com a ideia de se reduzir o custo de produção do carvão ativado.

Visando a realização de um estudo metódico e respaldado por aparatos modernos de análise, pretende este trabalho examinar de forma detalhada o desempenho de um forno micro-ondas na produção de carvões ativados preparados a partir do endocarpo de coco da baía ativado fisicamente, quimicamente e química e fisicamente.

Objetivando tornar tal estudo facilmente compreensível, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. Assim, além desta introdução que compõe o Capítulo 1, no Capítulo 2, intitulado de “Fundamentos Teóricos”, são abordados, de uma forma geral, os conceitos, as definições e técnicas empregadas, necessários ao entendimento das micro-ondas, das análises térmicas e da adsorção. No Capítulo 3, denominado de “Procedimentos Experimentais”, é descrita a parte experimental da dissertação, tecendo-se comentários sobre os equipamentos utilizados, preparação de amostras e toda atividade da experimentação. No Capítulo 4, “Resultados e Discussão”, serão apresentadas todas as tabelas e curvas geradas pelos resultados dos experimentos, além das análises pertinentes. Finalmente, no Capítulo 5, “Conclusões”, serão tecidos comentários concludentes sobre todo o trabalho, vindo, na sequência, as Referências Bibliográficas.

1.2 OBJETIVO GERAL

Examinar de forma detalhada o desempenho de um forno micro-ondas na produção de carvões ativados preparados a partir do endocarpo de coco da baía ativado fisicamente, quimicamente, química e fisicamente, comparando os resultados obtidos com os advindos do forno elétrico convencional.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adaptar o forno micro-ondas à produção de carvão ativado, promovendo mudanças nos comandos elétricos e em sua estrutura física.
- Preparar o material carbonáceo a ser utilizado como matéria-prima do carvão ativado, mais particularmente o endocarpo de coco da baía.
- Realizar testes de produção de carvão ativado, física e quimicamente, tanto no forno micro-ondas quanto no forno convencional.
- Analisar os carvões ativados obtidos, considerando suas características físico-químicas.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 FORNO ELÉTRICO TUBULAR

Por forno entende-se qualquer aparato, com capacidade de regular sua temperatura a partir da ambiente, usado frequentemente, na desidratação, ou cozimento de materiais. Se a fonte de calor advém de um potencial elétrico, tal aparato é considerado um forno elétrico [ARAGÃO, 2012]. Pode-se classificar os fornos elétricos em três grupos:

- Fornos a Resistência
- Fornos de Indução
- Fornos a Arco

Na produção de carvão ativado é muito comum se utilizar fornos elétricos tubulares a resistência, a qual circunda um reator cilíndrico [ROCHA, 2003].

Os fornos por resistência elétrica utilizam o calor gerado por efeito Joule, numa determinada resistência que é atravessada por uma corrente elétrica elevada. Tais fornos não provocam oscilações na tensão da rede que os alimenta [ARAGÃO, 2012].

A energia elétrica convertida em calor pode ser determinada a partir de um circuito simples de um forno.

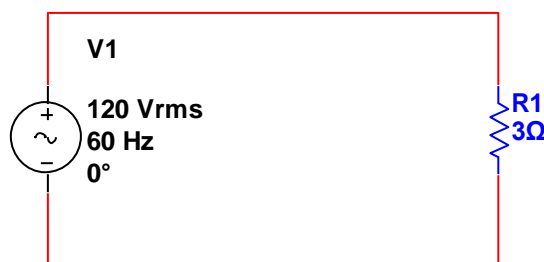


Figura 2.1 – Circuito simples resistivo.

A Figura 2.1 mostra um esquema de um circuito constituído de uma fonte de energia que está ligada por fios de resistência desprezível a um dispositivo resistivo. A fonte mantém uma diferença de potencial de módulo V_1 cuja corrente i fluindo pela resistência R_1 libera uma potência P [ULABY, 2007] dada pela Eq. (2.1):

$$P = R_1 i^2 \quad (2.1)$$

Esta potência é transferida ao reator (um tubo metálico) pelos mecanismos de convecção e radiação.

2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO FORNO MICRO-ONDAS

2.2.1 Surgimento

Como muitas das grandes invenções, o forno de micro-ondas é um subproduto de outra tecnologia. Foi durante uma pesquisa sobre radares, por volta de 1946, que o Dr. Percy Spencer, um engenheiro eletrônico da Corporação Raytheon, percebeu algo incomum. Ao testar um dispositivo, gerador de micro-ondas, integrante do radar, ele notou que a barra de chocolate que estava em seu bolso havia derretido. Intrigado sobre o ocorrido, Dr. Spencer, realizou outros experimentos. Desta vez, colocou milho de pipoca em frente ao tubo do dispositivo. Em poucos instantes as pipocas começaram a estourar [GALLAWA, 2011]. A partir daí, Dr. Spencer desenvolveu uma caixa de metal com uma abertura para a entrada de energia de micro-ondas. A energia que entra na caixa era incapaz de escapar, criando assim um campo eletromagnético de elevada densidade. Quando o alimento foi colocado na caixa e a energia de micro-ondas acionada, a temperatura interna aumentou rapidamente. Dr. Spencer tinha inventado o que iria revolucionar a cozinha, e formar a base de uma indústria multimilionária, o forno de micro-ondas. Assim, em 1952, surgiu o primeiro forno de micro-ondas comercial [GALLAWA, 2011].

2.2.2 As ondas eletromagnéticas

As ondas eletromagnéticas são ondas formadas pela combinação dos campos magnético e elétrico que se propagam no espaço perpendicularmente um em relação ao

outro e na direção de propagação da energia. A Figura 2.2 representa a propagação de uma onda eletromagnética. Verifica-se que os campos elétricos e magnéticos são perpendiculares entre si e oscilam perpendicularmente a direção de propagação [PAULA, 2012].

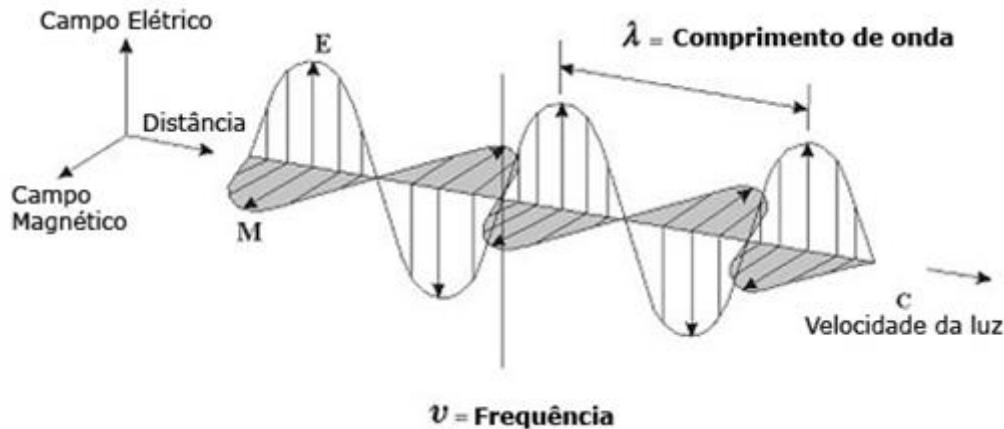


Figura 2.2 – Onda eletromagnética.

Fonte: (GUIA DE REFERÊNCIA, 2011).

O Ciclo é uma sequência completa de valores da intensidade da onda que passa através de um ponto no espaço. É a sequência completa de valores.

O Comprimento da onda mostrado na Figura 2 é a distância entre dois picos positivos (ou negativos) sucessivos da onda. É medido em metros e seus submúltiplos.

Frequência(f) é o número de ciclos completados na unidade de tempo. Em se tratando de ondas eletromagnéticas, a unidade de tempo normalmente usada é o segundo, ou seus submúltiplos (microsegundo, picossegundo ou nanossegundo). A unidade de frequência é o Hertz [ULABY, 2007].

As ondas eletromagnéticas são ordenadas de acordo com o comprimento de onda ou com a frequência [ULABY, 2007]. Esse agrupamento é conhecido como espectro eletromagnético, ver Figura 2.3. O espectro eletromagnético é o intervalo completo da radiação eletromagnética.

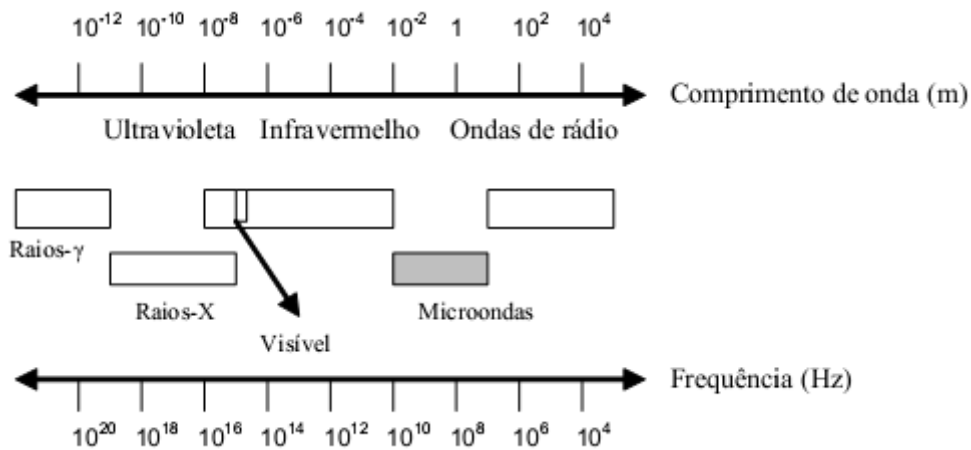


Figura 2.3 – Espectro eletromagnético.

Fonte: (SANSEVERINO, 2002).

As micro-ondas compreendem uma faixa de frequência desde 300 MHz (300×10^6 Hz) até 300 GHz (300×10^9 Hz) e comprimentos de onda desde 1 m até 1 mm, correspondendo à faixa de ondas com mais alta frequência produzida por osciladores eletrônicos. A usada em fornos domésticos atualmente é de 2,45GHz [PAULA, 2011].

2.2.3 Processo de aquecimento

O aquecimento por micro-ondas é diferente daquele que ocorre em um forno de cozinha convencional (seja a gás, ou elétrico), onde o aquecimento de alimentos se dá por condução, radiação e/ou por convecção. O aumento de temperatura depende de certos parâmetros que cada substância possui sob a influência das micro-ondas [RABELLO, 2005].

Os parâmetros constitutivos eletromagnéticos de um meio material são a sua permissividade elétrica, a permeabilidade magnética e sua condutividade.

A condutividade de um material é uma medida da facilidade com que os elétrons movem-se através do material sob a influência de um campo elétrico externo. Os materiais são classificados como condutores (metais) ou dielétricos (isolantes), de acordo com os módulos de suas condutividades. Os materiais cujas condutividades, estão entre as dos condutores e dos isolantes, são denominados semicondutores.

A diferença fundamental entre um condutor e um dielétrico é que um condutor tem elétrons (livres), ou seja, que não estão fortemente ligados ao núcleo dos átomos, essas

cargas negativas migram de um átomo para outro através da estrutura cristalina do material, enquanto que os elétrons das últimas camadas dos átomos de um dielétrico possuem uma grande energia de ligação ao núcleo dos átomos. Um campo elétrico aplicado externamente, a um dielétrico, não apresenta o efeito de uma migração em massa de cargas visto que elas não são capazes de se mover livremente. O campo, porém, pode polarizar os átomos ou as moléculas no material, distorcendo (ou aumentando a distorção) o centro da nuvem de elétrons e a localização dos núcleos [ULABY, 2007].

As moléculas de certos dielétricos são polares, ou seja, nas ligações dos átomos que formam a substância há uma maior atração dos elétrons para o núcleo de um dos átomos (momento dipolo) devido à diferença de eletronegatividade dos elementos que constituem a substância [LIRA, 2012].

Quando uma molécula polar é exposta a um campo elétrico variável, ela tende a acompanhar a variação desse campo. Como o campo elétrico das micro-ondas muda de direção de acordo com a frequência, cada molécula tende a acompanhar essas mudanças, arrastando moléculas vizinhas. A Figura 2.4 apresenta um esquema com o efeito de uma molécula de água rotacionando na presença de um campo elétrico. No instante (1) a molécula da água está alinhada com o campo elétrico da onda. No instante (2) o campo inverte o sentido e a molécula tende a girar acompanhando o movimento da onda. No instante (3) a onda muda de sentido novamente e a molécula tende a acompanhar o campo. O processo se repete $2,45 \cdot 10^9$ vezes por segundo, acompanhando a frequência da onda [MAI, et al., 2008].

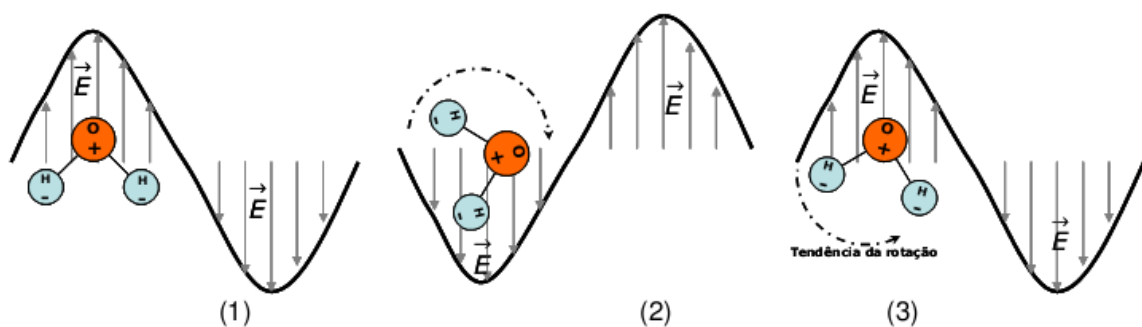


Figura 2.4 – Representação de uma molécula de água na presença do campo elétrico.

Fonte: (MAI, et al., 2008).

2.2.4 Funcionamento

Um sistema de aquecimento por micro-ondas consiste basicamente de uma fonte de micro-ondas, do guia de ondas e da cavidade. A fonte converte energia elétrica em energia eletromagnética de aquecimento. Um guia de ondas transporta esta energia até a cavidade onde está posicionada a amostra [BURGOS, 2012].

A Figura 2.5 mostra um diagrama de blocos mais detalhado de um forno micro-ondas. Nele são observados os componentes da fonte de alta tensão os quais aumentam as tensões de rede de 110 / 220 V para 4000 V, para acionar o magnétron que tem por função gerar as micro-ondas na frequência de 2,45 GHz. Nos fornos micro-ondas um sistema de controle interfaciado a um teclado e um display, interage com os usuários, os quais podem programar o tempo de funcionamento e a potência de aquecimento. A fonte de baixa tensão alimenta o circuito de controle, o teclado, o display e o circuito de 3 V do magnétron. Um sistema de segurança composto por: relés, contatos normalmente abertos, fusíveis de sobrecorrente e termistor, estão presentes nos aparelhos. Este sistema é capaz de manter a fonte de alta tensão desenergizada caso a porta da cavidade não esteja completamente fechada e desligar a alimentação quando ocorrer uma sobrecorrente ou um aquecimento anormal do magnétron. A fonte distribui a energia da rede elétrica para acionar um ventilador, uma lâmpada e motor de corrente alternada, cujas funções são, respectivamente, resfriar o magnétron, iluminar o interior da cavidade e girar o prato onde se encontra a amostra [MAI, et al., 2008].

A razão da utilização do prato giratório é devido às micro-ondas anularem-se em certos pontos no interior da cavidade ocasionando regiões frias nos alimentos. Alguns fornos micro-ondas modernos possuem uma ventoinha metálica interna à cavidade em substituição ao motor engrenado ao prato giratório. As micro-ondas atingem as pás da hélice metálica sendo refletidas em outras direções, uniformizando o aquecimento da amostra [BLOOMFIELD, 2008].

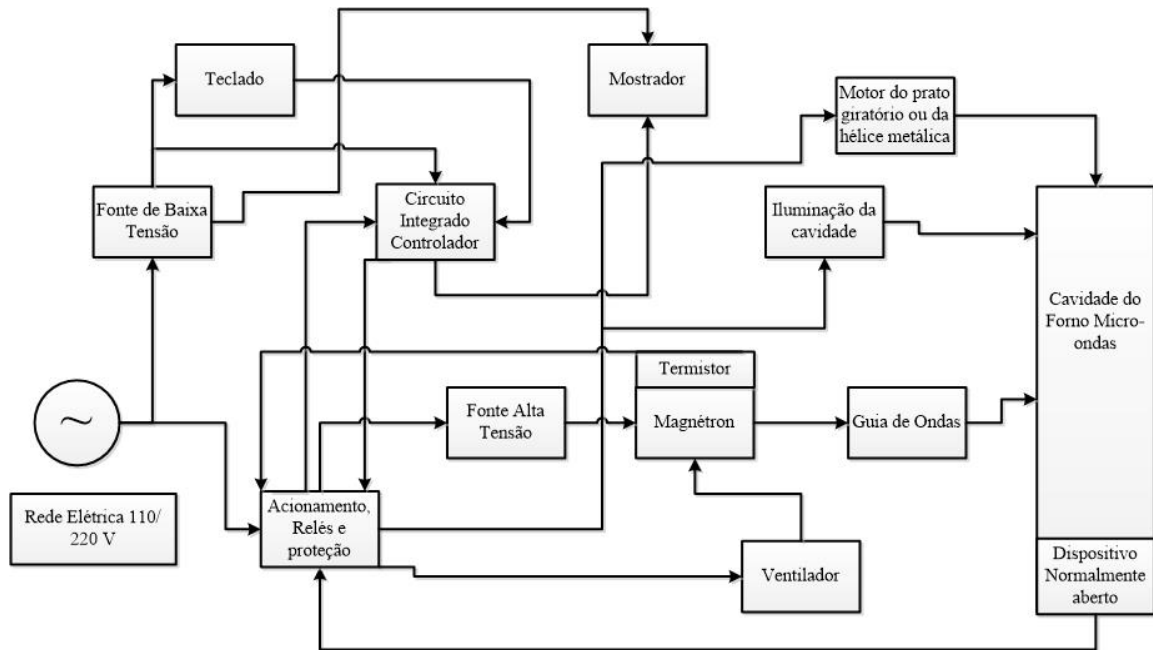


Figura 2.5 – Diagrama em bloco do forno Micro-ondas.

2.3 A TERMOGRAVIMETRIA (TG)

O desenvolvimento dos métodos termo-analíticos, os quais utilizam as propriedades térmicas da matéria, ganhou impulso nas últimas décadas, muito embora, os fundamentos teóricos já se encontrassem estabelecidos desde o final do século passado, na Termodinâmica Clássica. Este fato deve-se ao progresso da ciência e da tecnologia que vem aperfeiçoando a instrumentação básica continuamente, além das potencialidades de aplicação destes métodos nos mais variados setores científicos, tecnológicos e de produção de bens de consumo. Como resultado uma instrumentação termoanalítica de grande auxílio à indústria e à pesquisa apareceram no mercado [ROCHA, 2003].

De acordo com a Internacional Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) a Termogravimetria é definida como uma técnica de análise na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura, ou de tempo. Assim, por exemplo, a TG permite registrar diretamente a perda de peso em função do tempo ou da temperatura proveniente da desidratação ou da decomposição [RODRIGUES, 2005].

A técnica termogravimétrica utiliza como ferramenta de medida a termobalança, instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, na

medida em que ela é aquecida ou resfriada. Ela é classificada em termobalança tipo suspensão, balança de topo e horizontal, conforme se vê na Figura 2.6 [ROCHA, 2003].

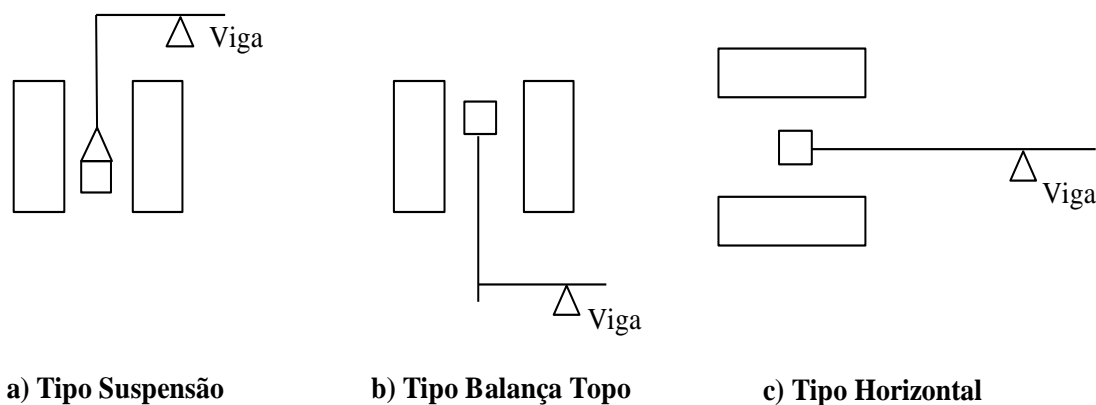


Figura 2.6 – Classificação das Termobalanças.

Fonte: (ROCHA, 2003).

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com Tg, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas abreviaturas são aceitas pela IUPAC.

As curvas TG são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da sequência das reações físico-químicas que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperaturas. As variações de peso resultam da formação e rompimento de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem à liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação mais pesadas. A partir dessa curva, obtêm-se dados que podem ser interpretados pelas leis da termodinâmica e da cinética das reações químicas, além de estarem associados aos mecanismos de reação e aos produtos de reação, finais e intermediários [ROCHA, 2003].

Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é continuamente registrada como função da temperatura (T) ou tempo (t). Portanto, nas curvas TG, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra.

Na termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo. Desta maneira, com este método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos

quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação [RODRIGUES, 2005]. As vantagens das curvas DTG são:

- 1- As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima.
- 2- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG
- 3- As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc.

2.3.1 Fatores que afetam as Curvas Termogravimétricas

Algumas técnicas experimentais, tais como a termogravimetria, possuem um grande número de fatores que afetam a natureza, a exatidão e a precisão dos resultados experimentais. Basicamente, os fatores que influenciam as curvas Termogravimétricas são classificados em fatores instrumentais e/ou da natureza da amostra em análise.

São considerados fatores instrumentais: Razão de aquecimento, Atmosfera do forno, Geometria do suporte da amostra e do forno, Composição do cadinho, Sensibilidade da balança.

Enquanto que as características da amostra são: Quantidade da amostra, Solubilidade dos gases liberados, Tamanho da partícula, Calor de reação, Compactação da amostra, Condutividade térmica da amostra.

O conhecimento detalhado desses parâmetros permite tirar o máximo proveito das curvas obtidas. Porém, muitas dessas variáveis são de difícil controle, como o tamanho das partículas e compactação da amostra; calor de reação; correntes de convecção no forno; quantidade da amostra e condutividade térmica. Como consequência passa a ser difícil correlacionar dados de diferentes sistemas termoanalíticos disponíveis, e ainda mais complexo a associação entre os resultados desses sistemas e os advindos, por exemplo, de fornos industriais [ROCHA, 2003].

2.4 ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA

O endocarpo ou casquilho, ver Figura 2.7, vulgarmente denominado de quenga de coco, é a parte dura do fruto do coco. Reveste o endosperma, ou seja, sua amêndoa, a qual é inicialmente líquida e com o amadurecimento do fruto vai tornando-se sólida, de forma que, quando o fruto está completamente maduro há pouca água no interior do fruto.



Figura 2.7 – a) Coco da baía; b) Partes internas do coco da baía.

Quando o fruto não está maduro o endocarpo apresenta fraca consistência. À medida que o fruto vai amadurecendo ocorre um aumento da dureza e resistência a ataque de fungos. A espessura do material pode variar entre 2 a 6 mm.

O endocarpo seco apresenta altos teores de lignina em sua composição, além de celulose (polímero de cadeia longa que é composto por um único monômero, classificado como polissacarídeo) e hemicelulose em quantidades menores. A lignina que é basicamente um polímero aromático constituído de um sistema heterogêneo e ramificado sem nenhuma unidade repetidora definida. Ela ocorre na maioria das plantas, mas sua composição não é idêntica em todas elas.

O endocarpo in natura pode ser comercializado para a produção de carvão ativado, ou combustível, dado o seu poder calorífico, sendo, atualmente, muito utilizado para revestimento de paredes e móveis na forma de pastilhas, como também em outros produtos ligados a atividades artesanais [SILVA, 2008].

2.5 CARVÃO ATIVADO

O CA é produzido pela carbonização ou pirólise (processo onde a matéria orgânica é decomposta termicamente após ser submetida a condições de temperaturas

adequadas, em ambiente desprovido de oxigênio). Durante o processo de carbonização, para a formação do resíduo sólido (carvão), ocorrem a liberação de gases voláteis e a formação de poros no carvão. (Poros são os espaços entre os cristais elementares de grafite). A temperatura e o tempo de aquecimento na carbonização dependem do precursor utilizado. Por esta razão faz-se necessário o uso da análise termogravimétrica do precursor [MEDEIROS, 2001].

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado à reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Há dois tipos de processos de ativação utilizados: a ativação química ou a física.

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, etc., geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado, que posteriormente é submetido à carbonização. Durante a impregnação acontecem reações entre o material lignocelulósico e o agente ativante, tais como, desidratação e degradação modificando, assim, a estrutura do material. As temperaturas de carbonização são determinadas pela análise termogravimétrica. Ao ser retirado do forno, o carvão ativado passa por um processo de remoção dos reagentes.

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos) [CLAUDINO, 2003]. As principais reações (endotérmicas) que se processam na ativação física são mostradas pelas Eqs. (2.2), (2.3) e (2.4).



Dependendo da dimensão dos poros gerados, estes podem ser classificados, segundo a IUPAC em: microporos (com dimensões menores do que 20 Å); mesoporos (poros com dimensões entre 20 – 500 Å) e macroporos, isto é poros com diâmetros maiores do que 500 Å, [MEDEIROS, 2001].

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente, na fase gasosa ou líquida, é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, o átomo ou molécula que pode ser adsorvido é conhecido como adsorvativo, enquanto que a fase sólida, que retém o adsorvato, é chamada de adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é denominada de dessorção.

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente, até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isto, geralmente, os adsorventes são sólidos, com partículas porosas [CRISPIM, 2009].

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície. Na adsorção física há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. Estas interações são fracas e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é igual à entalpia de condensação. Esta energia pode ser absorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada termicamente.

Na adsorção química as moléculas ou átomos unem-se à superfície por ligações químicas e tendem a se acomodar em poros que propiciem o número de coordenação máximo com o adsorvato. A entalpia de adsorção química é maior do que a da adsorção física. A adsorção química é um processo exotérmico [RUTHVEN, 1984].

2.6.1 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é a característica mais utilizada dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e pode fornecer informações úteis sobre este processo. A partir dela é possível determinar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros, sua distribuição e o calor de adsorção [MEDEIROS, 2001].

O grau de recobrimento, θ da superfície é expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume de gás que corresponde ao recobrimento completo da amostra. A Eq. (2.5) representa o recobrimento.

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}} \quad (2.5)$$

onde:

V - volume do gás adsorvido na amostra;

V_{∞} - volume do gás que corresponde ao recobrimento de uma monocamada completa;

θ - grau de recobrimento

O gráfico da variação do grau de recobrimento com a pressão a uma temperatura constante é uma isoterma de adsorção [ATKINS, 1999].

Muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas para interpretar ou predizer as isotermas. As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer-Emmett e Teller (BET), são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas [MEDEIROS, 2001].

2.6.2 Teoria de Langmuir

Esta teoria foi desenvolvida durante a Primeira Guerra Mundial. Foi a primeira equação teórica utilizada com vistas a explicar as isotermas de adsorção. Muitas outras teorias da adsorção física ou química, foram apresentadas desde então, mas a de Langmuir permanece em posição de destaque, pois, serve de base para muitas delas [MEDEIROS, 2001].

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. Na dedução da equação são utilizadas as seguintes hipóteses:

- a) a adsorção é apenas de uma monocamada;
- b) Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme;
- c) não existe interação entre as partículas adsorvidas.

A equação de Langmuir pode ser escrita na forma:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (2.6)$$

onde:

K = é a constante de velocidade

p = a pressão parcial do gás

θ = grau de recobrimento

A Eq. (2.6) pode ser escrita na forma linear que é a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria. Substituindo a Eq. (2.5) na (2.6), tem-se:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_{\infty}} + \frac{1}{K \cdot V_{\infty}} \quad (2.7)$$

Então, pela Eq. (2.7) o coeficiente angular da reta será $\frac{p}{V_{\infty}}$ e a ordenada na origem será $\frac{1}{K \cdot V_{\infty}}$ [ATKINS, 1999].

2.6.3 Teoria de Freundlich

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a independência e equivalência dos poros. Os afastamentos que se observam em relação à isoterma podem ser atribuídos à inexatidão desta hipótese. Por exemplo, muitas vezes, a entalpia de adsorção fica cada vez menos negativa, à medida que θ aumenta, o que sugere que os poros mais energeticamente favoráveis são ocupados primeiramente. Muitas tentativas foram feitas para levar em conta estas variações.

A isoterma de Freundlich mostrada na Eq. (2.8) corresponde à hipótese de uma variação logarítmica da entalpia de adsorção com a pressão. Essa isoterma procura levar em conta a influência das interações adsorvente-adsorvente [ATKINS, 1999].

$$\theta = c_1 \cdot p^{1/c_2} \quad (2.8)$$

onde:

c_1 e c_2 são constantes.

2.6.4 Teoria BET

É baseada na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular. O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller [MEDEIROS, 2001].

Caso a monocamada adsorvida inicialmente opere como um substrato para adsorção de outras camadas espera-se que com a elevação da pressão, a quantidade de adsorvente aumente indefinidamente. A teoria considera que apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas está ligada por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em diante têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida.

A equação BET tem a forma:

$$\frac{V}{V_{\infty}} = \frac{c_3 \cdot p}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - (1 - c) \frac{p}{p_0}\right)} \quad (2.9)$$

onde:

c_3 = constante.

P_0 = pressão de vapor do gás sobre a camada de adsorvato.

Os demais termos já foram definidos anteriormente.

Na sua forma mais simples o valor de c_3 é fornecido pela seguinte expressão:

$$c_3 = e^{\frac{q_d - q_v}{R \cdot T}} \quad (2.10)$$

sendo:

q_d = variação de entalpia de dessorção da monocamada.

q_v = variação de entalpia de vaporização do adsorvato líquido.

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

A Eq. (2.10) pode ser escrita na forma linear:

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\infty} \cdot c_3} + \frac{c_3 - 1}{V_{\infty} \cdot c_3} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.11)$$

A inclinação da reta do gráfico de $\frac{P}{V \cdot (p_0 - p)}$ versus $\frac{P}{p_0}$ será $\frac{c_3 - 1}{V_\infty \cdot c_3}$

e a interseção da reta $\frac{1}{V_\infty \cdot c_3}$ [ATKINS, 1999].

Todas as isotermas de adsorção devem se identificar com pelo menos uma, com a combinação de dois ou mais, dos seis tipos reconhecidos e classificados por Brunauer, Deming, Deming e Teller (sistema BDDT). A Figura 2.8 mostra as formas possíveis.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade elevada. A primeira região da curva apresenta-se praticamente vertical, devendo-se à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores do que 20 Å. O processo de adsorção é geralmente completado a uma pressão relativa próxima a 0,5.

As isotermas do tipo II são típicas de sólidos mesoporosos. Em valores baixos de pressão relativa (P/P_0), ocorre o aumento rápido da quantidade de gás adsorvida na monocamada. A elevação da pressão faz aparecer as multicamadas.

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde ocorre maior interação entre as moléculas do adsorvato do que com o adsorvente.

O tipo IV é característico de sólidos com diâmetros de poros relativamente grandes. [CAMBUIM; FLETCHER, 2009, 2012]. Um anel de histerese é observado normalmente associado à condensação capilar. A histerese é causada por efeitos geométricos, pelos quais a curvatura do menisco, ou seja, a quantidade condensada nos poros em contato com o vapor, para uma dada P/P_0 , é diferente à medida que a pressão parcial aumenta, daquela que ocorre quando a pressão parcial diminui [FLETCHER, 2012].

As do tipo VI foram introduzidas primeiramente como uma isotermas hipotética, a forma é devida a formação completa das camadas monomoleculares antes da progressão para uma camada subsequente. Surgem a partir das isotermas de adsorção em superfícies extremamente homogênea, não porosos, onde a capacidade de monocamada corresponde à altura do degrau [FLETCHER, 2012].

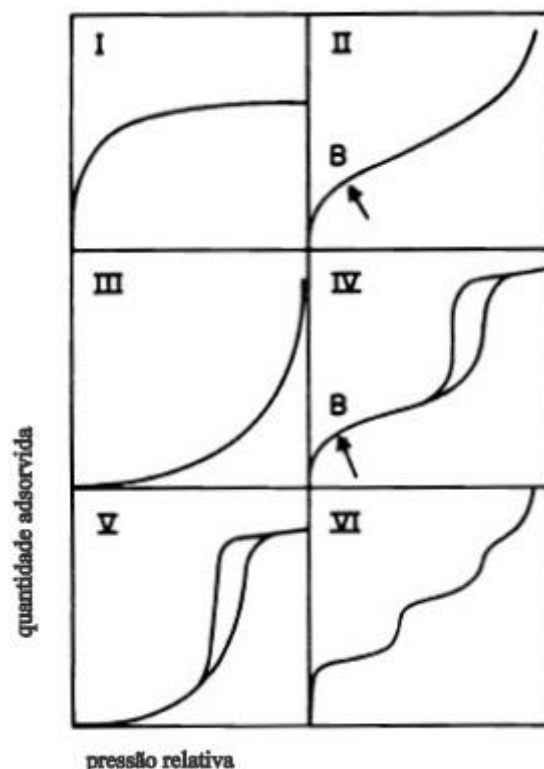


Figura 2.8 – Tipos de Isotermas de Adsorção.

2.6.5 Informações Obtidas das Isotermas.

Para determinar a área de superfície, as amostras sólidas são pré-tratadas através da aplicação de uma combinação de calor, vácuo ou de fluxo de gás para remover os contaminantes adsorvidos adquiridos (tipicamente água e dióxido de carbono) a partir da exposição atmosférica. O sólido, em seguida, é arrefecido, ao vácuo, geralmente até à temperatura criogênica (77 K, -196 °C). Um adsorvente (tipicamente nitrogênio) é geralmente dosificado no sólido em incrementos controlados. Após cada dose de adsorvente, a pressão é deixada equilibrar e a quantidade adsorvida é calculada. A quantidade adsorvida em cada pressão (e da temperatura) define uma isoterma de adsorção, a partir do qual a quantidade de gás necessária para formar uma monocamada sobre a superfície externa do sólido é determinada [FLETCHER, 2012]. Com a área coberta por cada molécula de gás adsorvido conhecida, a área superficial pode ser calculada. Tendo calculado o volume da monocamada, V_{∞} , a partir da teoria de Langmuir ou de BET, é possível se determinar a área superficial específica, com a Eq. (2.12), ou seja, a área de 1 g

do adsorvente [MEDEIROS, 2001].

$$S = \frac{V_{\infty} \cdot \sigma \cdot N_A}{m \cdot V_0} \quad (2.12)$$

em que:

σ = área da superfície ocupada por uma única molécula de gás adsorvida. No caso do nitrogênio $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (16,2 Å);

N_A = constante de Avogadro;

V_0 = volume molar do gás (22,414 L);

m = massa do adsorvente (g).

Após as substituições, para o nitrogênio, a equação fica:

$$S(m^2 / g) = \frac{4,35 \cdot V_{\infty}}{m} \quad (2.13)$$

Ao estender o processo de modo a que o gás condense nos poros, a estrutura dos poros da amostra pode ser avaliada. A pressão aumenta, o gás condensa-se em primeiro lugar nos poros com menores dimensões. A pressão é aumentada até que se alcance a saturação, momento em que todos os poros estão preenchidos com líquido. A pressão do gás de adsorção é depois reduzida de forma incremental, ocorrendo à evaporação do condensado. Com as curvas de adsorção e dessorção é possível determinar a espessura de filme, t , ou seja, a espessura da camada adsorvida.

O método de Barrett, Joyner, e Halenda é um procedimento para calcular as distribuições de tamanho de poro de isotermas experimentais, utilizando o modelo de Kelvin de enchimento de poros. Aplica-se apenas para a faixa de tamanho de macroporos e mesoporos [FLETCHER, 2012].

O volume do microporo é determinado a partir do gráfico t , onde os dados de adsorção são colocados em termos do volume do gás adsorvido, V , na pressão P , em função de t . A extrapolação da região linear até o eixo de adsorção fornece uma interseção equivalente ao volume do microporo. Neste trabalho, o valor de t foi calculado com a equação de HARKINS E JURA, Eq. (2.14), que relaciona a espessura do filme adsorvido através da relação [MEDEIROS, 2001].

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais e o instrumental que tornaram possível a obtenção dos principais elementos de discussão deste trabalho, tais como os parâmetros físicos dos carvões ativados e as curvas de adsorção, que permitiram a realização das conclusões sobre este estudo.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 A adaptação do Forno Micro-Ondas

Neste trabalho foi utilizado um forno micro-ondas doméstico de 950 W de potência máxima útil, com volume da cavidade de micro-ondas de 38 L e corrente máxima de funcionamento de 10 A. O equipamento é da marca Brastemp modelo BMK 38ABBNA, ver Figura 3.1. Este forno micro-ondas possui 11 níveis de potência. Na de nível 10 o forno funciona sem interrupção durante toda a programação. Nas demais potências a energia das micro-ondas é emitida em intervalos cíclicos. O ajuste do tempo e potência é realizado por um resistor variável e por três botões na parte frontal do forno. O eletrodoméstico tem programações pré-estabelecidas para pratos comuns. Como característica do modelo possui, também, um sistema de grill para gratinar e dourar os alimentos e uma combinação de resistência e de micro-ondas que serve ao aquecimento do alimento.



Figura 3.1 – Forno micro-ondas.

Algumas modificações na estrutura física do aparelho micro-ondas foram realizadas, com o objetivo de adaptá-lo ao processo de carbonização e ativação, com a presença de um volume mínimo de oxigênio. O primeiro passo dado para a adaptação foi desativar o painel de controle original e instalar um novo sistema de controle. Este novo sistema viabilizou a programação de rampas de aquecimento e o controle da temperatura no interior do forno. O segundo passo foi à construção de um reator, que tem por função alojar o material a ser processado e evitar a fuga dos gases provenientes da queima do precursor. O reator foi equipado com entrada de vapor d'água oriundo de uma caldeira elétrica, com saída de gases com fluxo forçado por meio de um exaustor e com um sensor de temperatura. Entre a saída de gases do reator e o exaustor foi instalado um purgador para o escoamento do líquido pirolenhoso, que se condensa na tubulação de escape, ver Figura 3.2.

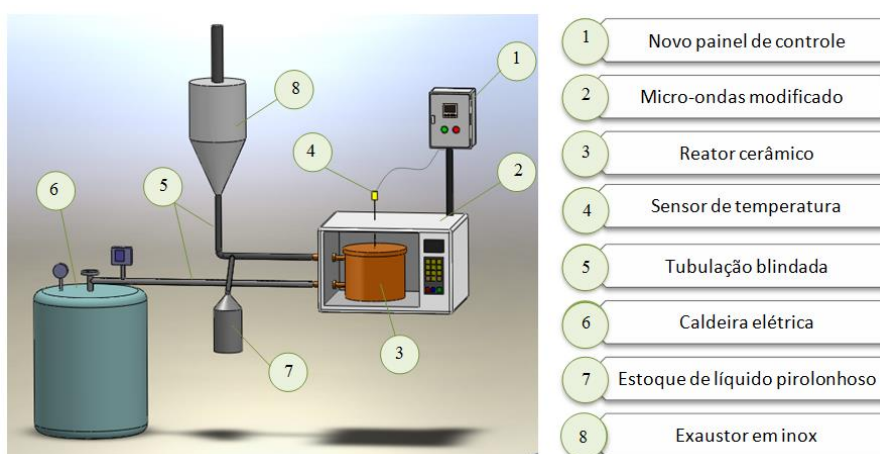


Figura 3.2 – Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção de carvão ativado usando o forno micro-ondas adaptado.

O controlador de temperatura empregado foi o CTM 45 da Contemp, ver Figura 3.3. Este aparelho possui uma entrada analógica universal configurável por software, que permite a conexão de diversos tipos de sensores de temperatura e outras grandezas elétricas, sem a necessidade de qualquer alteração no hardware. Três saídas, configuráveis por software, permitem controlar e sinalizar os mais variados tipos de processos e equipamentos. O menu, acessível através de 4 teclas frontais, permite de forma simples e amigável, configurar e executar diversas funções relacionadas ao controlador CTM e ao processo sob controle. A tecnologia utilizada é baseada em um microcontrolador RISC de alto desempenho. Este permite que operações matemáticas e algoritmos de controle sejam implementados em 32 bits com ponto flutuante garantindo precisão no controle do processo [CONTEMP, 2005]. Ao controlador foi ligado um termopar, tipo K, que foi inserido dentro do forno micro-ondas, ver Figura 3.4.



Figura 3.3 – Controlador de Temperatura.



Figura 3.4 – Termopar.

Um sistema de acionamento composto por duas botoeiras, normalmente aberta e normalmente fechada, disjuntor, contator e Relé, ver Figura 3.5, foi associado ao controlador. Este sistema, a partir do sinal emitido pelo controlador, alimenta o circuito de alta tensão do micro-ondas. O aparato também permite o funcionamento do motor do prato giratório, lâmpada e ventilador, sem que seja necessário o controlador acionar o relé.



Figura 3.5 – Sistema de Acionamento.

A estrutura física do micro-ondas foi modificada implantando-se uma tubulação de escape de gases provenientes da reação na parte superior do aparelho, ver Figura 3.7. Na lateral do micro-ondas foram feitos dois orifícios para entrada das tubulações por onde fluem nitrogênio e vapor d'água, ver Figura 3.6.



Figura 3.6 – Furos na Lateral.



Figura 3.7 – Tubulação de Escape.

Vários materiais foram utilizados na fabricação do reator, no entanto o reator de cerâmica foi o que apresentou maior resistência as rampas de aquecimento de carbonização, ver Figura 3.8. Para proporcionar a distribuição das micro-ondas nas amostras de endocarpo mantendo o prato girando foi produzido outro reator, em cerâmica, com uma abertura na tampa, ver Figura 3.9. Para manter o fluxo dos gases, tubos de cobre foram adaptados à passagem do reator, ver Figura 3.10. A confecção dos reatores cerâmicos foi feita com material argiloso, empregado em fabricação de peça e vasos cerâmicos por oleiros. A escolha destes materiais é devido as características da micro-ondas como citado em capítulos anteriores.



Figura 3.8 – Reator de Cerâmica.



Figura 3.9 – Reator de Cerâmica Modificado.



Figura 3.10 – Tubulações de cobre.

3.2.2 A Balança Termogravimétrica

Antes do processo de carbonização ser iniciado uma análise térmica do endocarpo foi realizada com o propósito de identificar as temperaturas de degradação térmica do endocarpo. Uma balança termogravimétrica Q50 da marca TA Instruments foi utilizada, ver Figura 3.11. As razões de aquecimento empregadas foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com temperaturas finais de 250, 300, 350, 400, 450, 550, 600 e 900 $^{\circ}\text{C}$. Foi feita uma análise dos carvões ativados produzidos buscando-se verificar se a carbonização efetuada foi satisfatória.



Figura 3.11 – Balança Termogravimétrica.

3.2.3 O Forno Elétrico Rotativo

Um forno convencional por resistência elétrica, ver Figura 3.12, foi utilizado nos testes com as mesmas programações empregadas no micro-ondas, com o propósito de comparar resultados de consumo de energia e características dos carvões ativados produzidos em cada equipamento. O forno elétrico rotativo da CHINO cuja marca e o modelo são TAKABAYASHI RICA e RS-S, respectivamente, dispõe de um reator tubular de leito fixo de dimensões 93 mm de diâmetro interno e comprimento 900 mm, aquecido por três conjuntos de resistências, em série, dispostos em uma estrutura cilíndrica, cujo comprimento longitudinal é de 700 mm. Este forno permite o estabelecimento de programas, onde a razão de aquecimento, e temperaturas limites podem ser estipuladas. Os resultados destes programas podem ser observados através de um sistema de gráfico acoplado ao seu painel de controle.



Figura 3.12 – Forno Elétrico Rotativo da CHINO acoplado à caldeira elétrica e sistema de alimentação gasosa.

3.2.4 Registrador Eletrônico

Para obter a temperatura real da amostra, tanto no forno micro-ondas como no forno elétrico rotativo, foram utilizados termopares interfaciados a um registrador eletrônico de dados da marca NOVUS, modelo field logger, ver Figura 3.13. Este registrador faz a leitura de variáveis analógicas, armazenando as informações adquiridas em sua memória interna, para análises posteriores. Pode operar ainda como um módulo remoto de medição em tempo real, que não possui memória interna, e apenas adquire as informações e as transmite para um sistema supervisor. O registrador possui 8 canais de entrada de sinal. O tipo de sinal a ser medido pelos canais é estabelecido, individualmente, durante o processo de configuração [NOVUS, 2009]. Os sensores possíveis que podem ser ligados nas entradas do registrador são termopares tipo J, K, T, E, R, S, B, Pt100, 4-20 mA, 0-50 mV e sensores com corrente de 4 a 20 mA ou tensão de 0 a 50 mV.

As medições dos termopares possuem linearização por software e compensação de junta fria e são calibrados conforme as normas NBR 12771/99 e para o Pt100 NBR 13773/97.

O equipamento tem uma porta serial para comunicação com o software (configurador), fornecido com o aparelho. O configurador possui um painel de aquisições

no qual programa-se o intervalo de tempo que as aquisições são realizadas e o período total do experimento.

Nos testes realizados neste trabalho utilizou-se como intervalo de aquisições o tempo de 1 s. O período total em cada experimento foi programado dependendo da análise termogravimétrica realizada nas amostras.



Figura 3.13 – Registrador eletrônico.

3.2.5 Analisador de qualidade de energia

Um equipamento de análise de energia da marca HIOKI modelo 3197, ver Figura 3.14, foi acoplado na entrada de alimentação de energia elétrica nos fornos com a finalidade de medir o consumo, e obter a corrente máxima de trabalho de cada forno.



Figura 3.14 – Analisador de Energia.



Figura 3.15 – Conectores.

O analisador de energia é acoplado ao aparato de testes sem necessidade de fazer parte do circuito elétrico, ou seja, não é preciso a corrente circular pelo aparelho como nos medidores convencionais. As ligações são feitas externamente ao circuito como mostrado na Figura 3.15. O aparelho possui uma resolução de $\pm 0,2\%$ e variação de tensão de 600 V e uma variação de corrente de 500 mA a 5000 kA. O tempo de registro dos dados é de 200 ms.

O analisador de energia é de montagem fácil e permite devido às características dos sensores, resultados confiáveis tendo em vista a sua resolução.

3.2.6 Estufa

Para a retirada de umidade dos carvões produzidos, antes de se realizar os testes de densidade aparente e análise no porosímetro, utilizou-se uma estufa de marca QUIMIS Aparelhos Científicos LTDA e modelo Q-317B242 do Laboratório de Carvão Ativado (LCA), ver Figura 3.16. Este modelo de estufa funciona por sistema de convecção natural e aquecimento por resistência elétrica. O aparelho contém plug com 3 pinos (2 chatos, para alimentação elétrica e um cilíndrico para o fio terra).



Figura 3.16 – Estufa QUIMIS.

3.2.7 Balança Analítica

Para pesagem das amostras nos experimentos utilizou-se uma balança Analítica da Marca Shimadzu modelo AX200 com resolução de 0,0001 g, ver Figura 3.17.



Figura 3.17 – Balança Analítica.

3.3 IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE MAIOR RADIAÇÃO INCIDENTE NO INTERIOR DO FORNO

Por intermédio de um termopar e de um conjunto de provetas com a mesma quantidade de água, foram identificadas as zonas com diferentes incidências de radiação, através da diminuição da quantidade água. Inicialmente pesou-se 100 ml de água destilada. Em seguida as provetas foram colocadas no forno, distribuindo-se as mesmas em sua cavidade, ver Figura 3.18. A temperatura do experimento foi estabelecida em 105 °C e o

tempo de residência de 5 min. Após o aquecimento, as amostras foram retiradas do forno e deixadas a resfriar até a temperatura ambiente. Para determinar a diferença de massa, antes e após aquecimento, pesaram-se novamente as amostras. O ponto de maior incidência de radiação foi determinado na região onde ocorreu a máxima diminuição.



Figura 3.18 – Distribuição das Provetas.

3.4 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Todos os Carvões foram preparados no Laboratório de Carvão Ativado, do Departamento de Tecnologia Mecânica, Centro de Tecnologia da UFPB.

3.4.1 Preparação da matéria prima

O material carbonáceo foi originado de rejeitos de padaria do comércio local.

No preparo do endocarpo de coco, inicialmente colocou-se a matéria-prima contendo as fibras e resquícios da amêndoa, exposta ao sol, ver Figura 3.19, visando-se facilitar a remoção da polpa restante. O período de exposição ao sol, considerado eficaz, variou entre 10 e 16 horas. Após a eliminação dos resíduos da amêndoa, as fibras que envolvem os casquilhos foram removidas, ver Figuras 3.20 e 3.22. Na sequência o material foi fragmentado, tendo-se o cuidado de se separar para a trituração o material da calota próxima aos três poros de germinação, por conter maior teor de lignina. A trituração é feita por meio de um moinho de martelo, ver Figura 3.21.



Figura 3.19 – Endocarpo de coco secando ao sol.



Figura 3.20 – Calotas de endocarpo com fibras externas removidas.



Figura 3.21 – Moinho de Martelo.



Figura 3.22 – Esmeril.

Após a trituração há o peneiramento seletivo realizado em um agitador elétrico de peneiras, que faz a separação granulométrica do material, ver Figura 3.23 e 3.24. As sete peneiras usadas no agitador dispõem de malhas com os seguintes diâmetros de abertura 6,3 mm, 4,75 mm, 2,36 mm, 1,18 mm, 600 μm , 300 μm e 150 μm .



Figura 3.24 – Agitador Magnético.



Figura 3.23 – Separação granulométrica.

3.4.2 Ativação por Impregnação com Reagentes Químicos

Foi utilizado como agente ativante o ácido fosfórico. A concentração do agente ativante, chamada de razão de impregnação, foi calculada relacionando-se a massa do

agente ativante, com a massa do endocarpo de coco.

3.4.3 Processos de Carbonização e Ativação

O preparo do CAQF (carvão ativado quimicamente e fisicamente) e CAQ (carvão ativado quimicamente) se deu pela utilização de ácido fosfórico como agente ativante. Foram misturados 100 g de endocarpo de coco com 100 g de ácido fosfórico, em um béquer. Adicionou-se água destilada em quantidade proporcional a massa de endocarpo, para cada 100 g de precursor 40 ml de água foram colocados. A mistura foi aquecida a 80 °C, durante 2 horas, em uma placa aquecedora, e em seguida desidratada a 110 °C, no mesmo sistema de aquecimento. Após a desidratação a amostra foi adicionada em cadinho de porcelana, dando-se início ao processo de carbonização.

Nas amostras que sofreram ativação física, o gás oxidante foi o vapor d'água, a 110 °C, gerado em uma caldeira, a qual se encontra acoplada ao forno rotativo.

Foram utilizados dois procedimentos de ativação física. Em um deles, empregado na maioria das amostras, o fluxo de vapor d'água foi aberto quando a temperatura atingiu o tempo programado para a realização da pirólise, sob a ação de uma razão de aquecimento. Ao se atingir este ponto, fixava-se a temperatura até o final do processo. O segundo procedimento foi usado em duas amostras, apenas fisicamente ativadas, e com duas rampas de temperaturas. Quando o CAF atingiu a temperatura de 600 °C passou a receber o fluxo de vapor d'água.

A carbonização foi feita, em uma única etapa. Inicialmente, abastecia-se o reator com partículas de endocarpo de coco triturado, levando-o em seguida ao forno. O forno foi programado, a partir do estabelecimento da temperatura final, da razão de aquecimento em °C/min e do tempo em que a temperatura final permaneceu constante. Na carbonização, a temperatura empregada variou entre 250 °C e 900 °C, com razões de aquecimento entre 10, 15, 20 e 25 °C/minuto. Os tempos em que a temperatura final de carbonização permaneceu constante variaram de 20 min. a 60 min., ver Tabela 4.2. Paralelamente à carbonização foram registrados os consumos de energia de cada forno e as temperaturas internas alcançadas pelas amostras.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DOS CARVÕES ATIVADOS

A caracterização textural dos carvões ativados foi realizada por adsorção de N_2 a 77 K. Outra propriedade físico-química determinada foi a densidade aparente e realizou-se uma análise termogravimétrica.

3.5.1 Densidade Aparente

A densidade aparente dos CA foi determinada pela relação peso/volume empacotado do carvão ativado, em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta previamente pesada, de 5,0 ml, ver Figura 3.25, e esta submetida a leves impactos laterais, até que não fossem observadas variações no volume compactado. Em seguida, o conjunto foi pesado em uma balança analítica. Para se calcular a densidade aparente de cada amostra em $g.cm^{-3}$ dividiu-se a massa pesada do carvão, pelo volume medido.



Figura 3.25 – Proveta para Densidade Aparente.

3.5.2 Determinação da Área Superficial, Tamanho e Volume dos Poros

Os dados de adsorção em fase gasosa foram obtidos por um microporosímetro da marca MICROMERITICS, modelo ASAP 2020, ver Figura 3.26, interfaciado a um microcomputador. O método emprega técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K e fundamenta-se nos trabalhos de BRUNAUER, EMMETT e TELLER, para determinar a área superficial, o volume e o tamanho dos poros de sólidos. Foi utilizada uma amostra de aproximadamente 0,25 g de carvão ativado, desgaseificada a vácuo a 250 °C para perder

umidade e outros contaminantes, sendo em seguida realizada a análise (MEDEIROS, 2008).



Figura 3.26 – Microporosímetro.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A determinação da composição granulométrica deu origem aos resultados evidenciados na Tabela 4.1. Para 200 g de material triturado verificou-se que a maior parte da matéria-prima ficou retida na peneira com diâmetro de abertura igual a 2,36 mm. Nos experimentos realizados neste trabalho a granulometria das partículas de endocarpo se situou entre 4,75 mm e 2,36 mm.

Tabela 4.1 – Análise Granulométrica

Peneiras (diâmetro da abertura)	Mesh	Peso Retido (g)	Porcentagem Retida (%)
9,5 mm	3/8	1,7477	$8,77 \cdot 10^{-1}$
6,3 mm	1/4	9,5870	4,816
4,75 mm	4	23,6545	11,88
2,36 mm	8	94,1367	47,29
1,18 mm	16	36,7384	18,45
600 μm	30	21,1144	10,61
300 μm	50	7,3330	3,68
150 μm	100	2,4894	1,25
Resíduo		2,2775	1,144

Nos experimentos realizados neste trabalho, as partículas retidas na peneira de mesh 8 foram as mais adequadas no que concerne aos tempos e razões de aquecimentos empregados.

4.2 IDENTIFICAÇÃO DO PONTO DE MAIOR RADIAÇÃO INCIDENTE NO INTERIOR DO FORNO MICRO-ONDAS

O ponto de maior incidência da radiação de micro-ondas ocorre próximo à saída do duto que transfere as micro-ondas do magnétron para a cavidade. Nos primeiros ensaios, ao se colocar o reator, com suas tubulações, em posição previamente determinada verificou-se que não houve a completa carbonização do material no reator, ver Figura 4.1, apesar de a posição ser a máxima de incidência. A razão desta falta de homogeneização na carbonização é devido às micro-ondas anularem-se em certos pontos da cavidade.



Figura 4.1 – Endocarpo parcialmente carbonizado.

Outro fato analisado durante estes experimentos foi o sobreaquecimento de componentes internos ao forno micro-ondas. A proximidade do reator com o magnétron restringe o fluxo de ar do ventilador e reflete as micro-ondas para o magnétron.

4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas realizadas no Laboratório de Carvão Ativado permitiram que se conhecesse o perfil de degradação térmica do endocarpo in natura, que se inicia pela eliminação da umidade e de voláteis, passando, na sequência à hemicelulose, celulose e à lignina.

A Figura 4.2 apresenta as curvas termogravimétricas, TGA, e DTG do endocarpo de coco da baía, in natura. No gráfico observam-se três regiões de temperatura, para os eventos de degradação, através do aparecimento de picos na curva de DTG. O primeiro pico corresponde à perda de umidade da amostra, em torno de 31 °C. Os dois outros picos, entre 200 a 400 °C correspondem à degradação e volatilização dos componentes dos materiais carbonáceos (hemicelulose, celulose e lignina). As perdas de massa, nessa segunda região de temperatura, na qual seu conteúdo atingiu cerca de 60% da quantidade inicial do material, são caracterizadas pela presença de dois picos correspondentes à decomposição de α -celulose em torno de 340 °C e, à degradação de hemicelulose e ligações glicosídicas em torno 270 °C, que surge como um ombro no termograma.

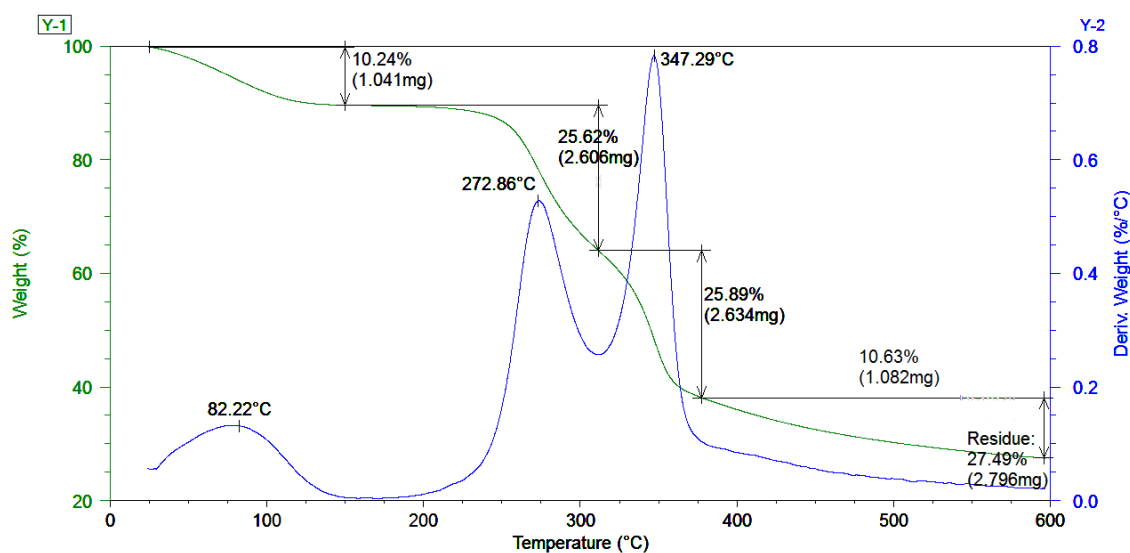


Figura 4.2 – Curvas TG e DTG do endocarpo in natura.

A Figura 4.3 apresenta as curvas termogravimétricas, TGA, e DTG do endocarpo de coco ativado quimicamente com ácido fosfórico. No gráfico observam-se duas regiões de temperatura, para os eventos de degradação, através do aparecimento de picos na curva de DTG. O primeiro pico evidenciou-se em torno de 53 °C. O outro pico, em torno de 250

°C. A perda de massa na região do segundo pico foi maior do que nas outras regiões. A partir de 300 °C a perda de massa fica praticamente linear.

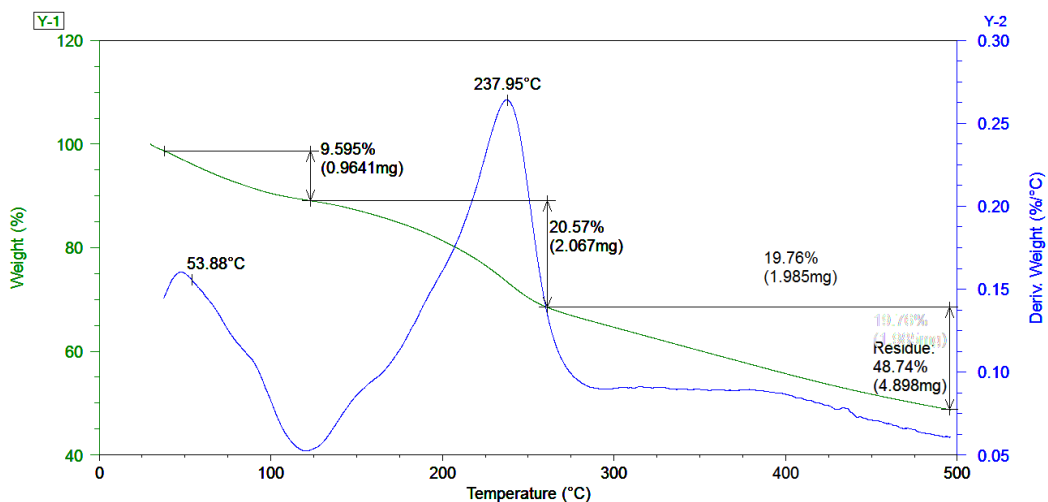


Figura 4.3 – Curvas TG e DTG do endocarpo quimicamente ativado.

A Figura 4.4 apresenta os resultados de uma análise termogravimétrica feita em um carvão que foi ativado, física e quimicamente. Nota-se ali, um pico na DTG em torno de 58 °C e outro em 645 °C. A perda de massa é lenta até 500 °C. A partir daí a decomposição térmica se acelera, até a temperatura de 800 °C, ocorrendo uma grande diminuição acima desta temperatura e em 800°C se mantém constante na forma de um patamar. O primeiro pico na DTG desta curva corresponde à evaporação de voláteis e de materiais adsorvidos.

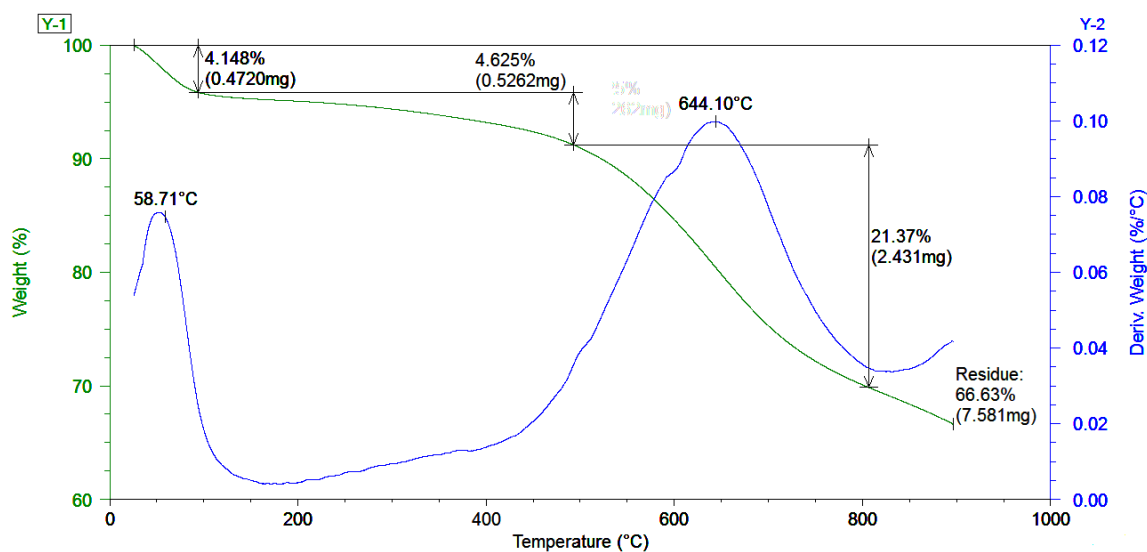


Figura 4.4 – Curvas TG e DTG do carvão ativado química e fisicamente.

A análise termogravimétrica dos carvões, química e fisicamente produzidos no forno convencional, que tiveram áreas inferiores a $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mostrou que os carvões a partir de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ poderiam ainda sofrer carbonização, ver Figura 4.5. Verifica-se uma grande perda de material, isto é, cerca de 40% no segundo pico. Um tempo maior de exposição dos precursores no forno convencional, no caso examinado, mostra-se necessário.

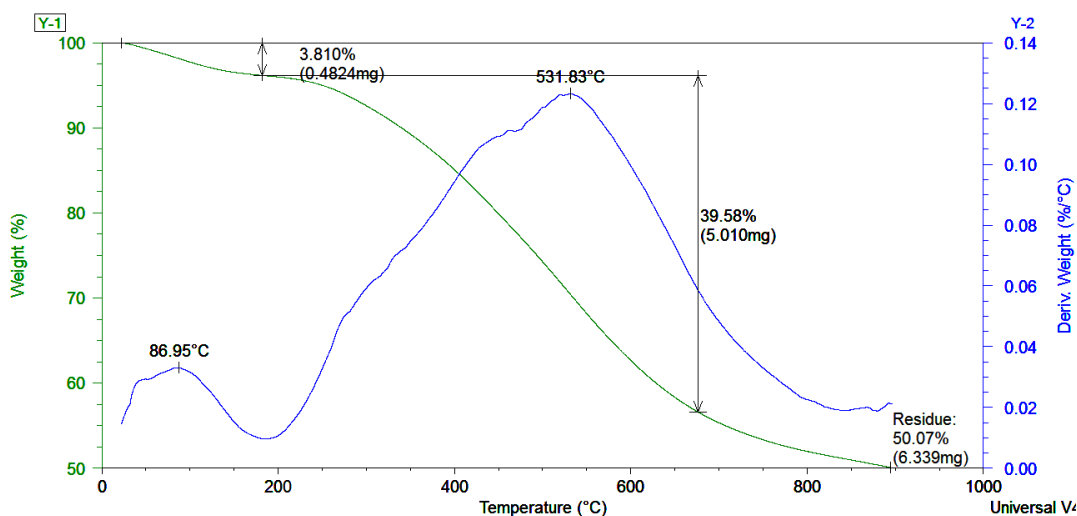


Figura 4.5 – Curvas TG e DTG do carvão quimicamente e fisicamente ativado com área inferior $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

A Figura 4.6 mostra a TGA e a DTG dos carvões fisicamente preparados com duas rampas de temperatura. Nela observa-se a ocorrência de perda de massa no em torno de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta redução em massa é de apenas 13 % . Estas curvas mostram uma pequena redução de massa evidenciando que a materia-prima foi carbonizada.

Na Figura 4.7 encontra-se a TGA e a DTG dos carvões fisicamente preparados com uma rampa de temperatura. Vê-se que na proximidade de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ o material volta a ser submetido a uma grande perda de massa, até a aproximação dos $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Os carvões ativados com uma rampa perderam 24 % em massa na faixa de temperatura de 400 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ caracterizando uma necessidade de um período maior de carbonização e ativação na temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

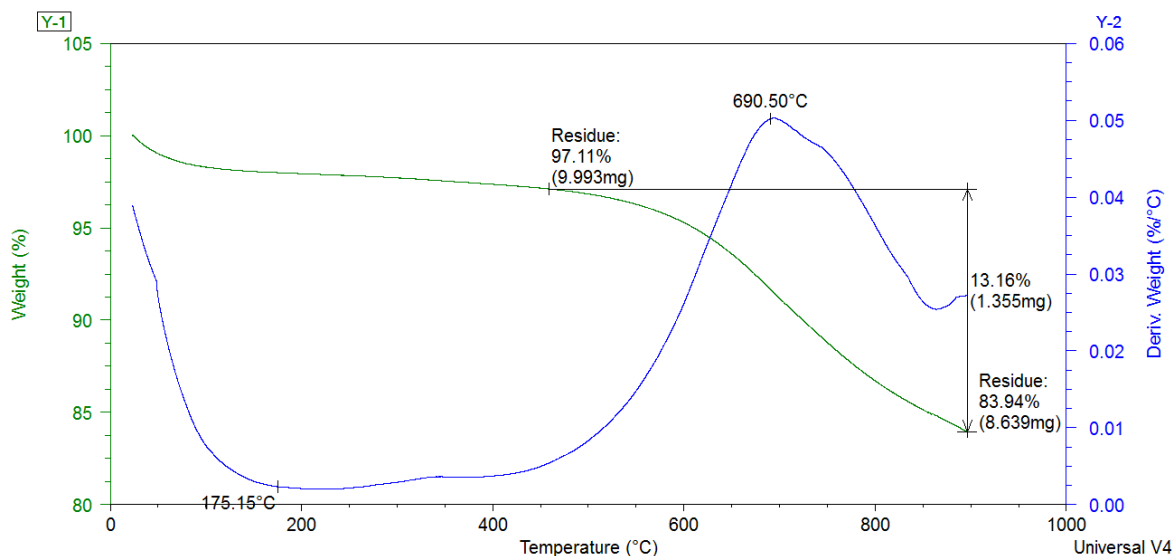


Figura 4.6 – Curvas TG e DTG do carvão fisicamente ativado com duas rampas de temperatura.

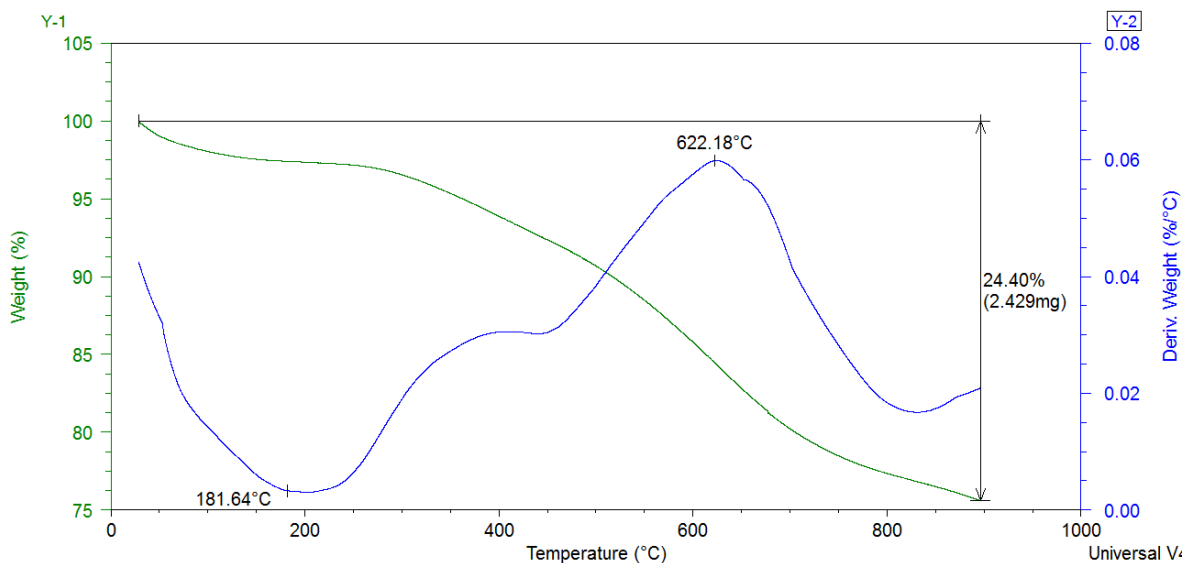


Figura 4.7 – Curvas TG e DTG do carvão fisicamente ativado com rampa de aquecimento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A Tabela 4.2 apresenta: as propriedades texturais dos carvões ativados produzidos com o forno micro-ondas, as temperaturas limites de processo, as razões de aquecimento e os tempos de residência, a que os carvões foram submetidos. Nela as designações CAF, CAQ e CAQF representam, respectivamente, carvões fisicamente, quimicamente e química

e fisicamente ativados. A numeração seguinte as designações 11, 12, 22, etc fornece, nesta ordem, as informações de qual forno foi preparado o carvão ativado (número 1 forno micro-ondas e 2 forno convencional) e a ordem que foi produzido (1, 2, 3, 4, etc).

Tabela 4.2 – Carvões ativados

Amostras	Razão de aquecimento (°C/min./min.)	BET (m ² /g)	Área de Microporo (m ² /g)	Volume de Microporo (cm ³ /g)	R (%)	D (g/cm ³)	Diâmetro médio dos Poros (Å)
CAF- 24	600/60/20/900/30/20	558	477	0,219611	21	0,6414	19,6046
CAF- 16	600/60/20/800/20/20	449	393	0,182906	23	0,6676	19,1704
CAF- 12	500/20/20	500	435	0,201465	17	0,6558	18,7079
CAF- 14	500/50/40	472	392	0,182758	32	0,6668	19,5871
CAQ - 11	300/30/60	1293	723	0,319376	52	0,5688	19,9660
CAQ - 21	380/38/60	1278	838	0,376725	55	0,5026	20,0963
CAQF - 11	250/25/20	1275	505	0,229326	48	0,5383	19,7072
CAQF - 12	350/24/20	1374	472	0,214517	51	0,4793	20,5599
CAQF - 13	250/25/20	1297	670	0,293812	52	0,5465	20,5485
CAQF - 14	350/35/30	1359	530	0,242095	50	0,5145	20,3468
CAQF - 22	400/40/30	1316	577	0,326198	54	0,5326	20,2092
CAQF - 23	450/18/30	1371	652	0,292357	52	0,4939	20,3901
CAQF - 15	450/18/30	1338	502	0,221344	51	0,4984	21,2384
CAQF - 16	350/24/20	1371	565	0,258627	51	0,5182	20,1164

Razão de aquecimento (°C/min./min.) = (Temperatura final/ tempo de aquecimento/ tempo de residência); BET (m²g⁻¹) = Área superficial; R (%) = rendimento; D (g cm⁻³) = Densidade aparente.

Como pode ser visto na Tabela 4.2, os CAF tiveram áreas específicas de BET inferiores a 600 m².g⁻¹ e suas áreas e volumes de microporos menores do que aqueles apresentados pelos CAQF e CAQ, evidenciando a eficiência da ativação química no processo. No que tange aos diâmetros médios dos poros, três tipos de carvões apresentaram magnitudes semelhante. Verifica-se, por outro lado, que o CAQF-12 apresentou maior área de BET. E como era de se esperar, examinando-se o conjunto de carvões, existe uma forte correlação entre a área de BET e a densidade aparente, ou seja, quanto maior a área de BET menor a densidade aparente. Os carvões CAQF 13 e CAQF 16 foram produzidos da parte central do casquilho e tiveram uma densidade aparente maior do que aqueles correspondentes utilizando-se as outras partes do endocarpo CAQF 11 e CAQF 12.

As curvas das isotermas de adsorção dos carvões ativados fisicamente produzidos no forno micro-ondas possuem o formato das isotermas do tipo II, ver Figura 4.9, que está relacionado à adsorção em mesoporos e macroporos. As curvas das isotermas de adsorção dos carvões ativados quimicamente e quimicamente e fisicamente possuem o formato das isotermas do tipo I, ver Figura 4.8, mostrando que a adsorção ocorre em microporos.

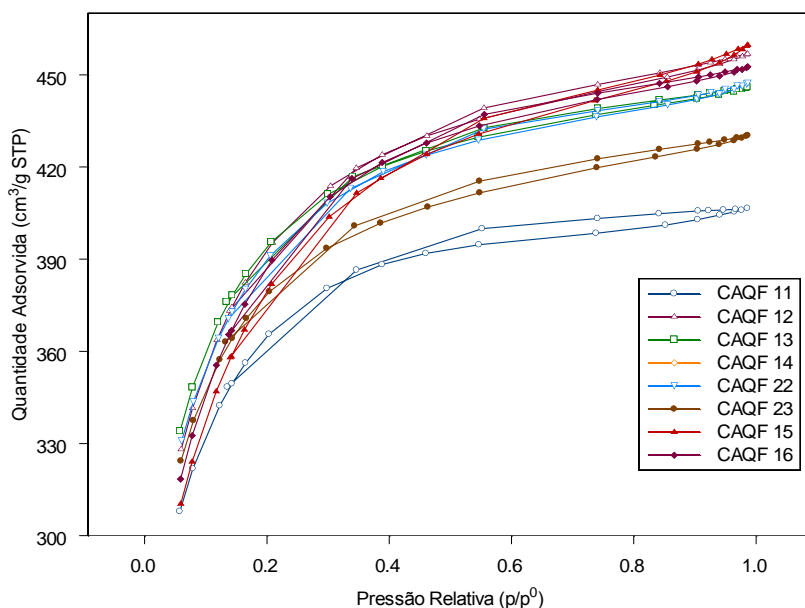


Figura 4.8 – Isotermas de Adsorção e Dessorção dos CAQF.

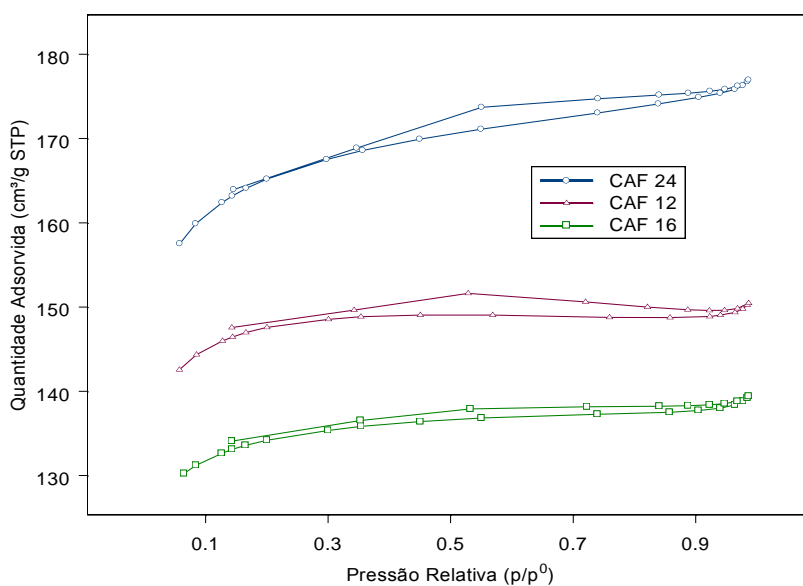


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção e dessorção dos CAF.

4.5 CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA E CORRENTE MÁXIMA

Tabela 4.3 – Consumo de Energia Elétrica e Corrente Máxima

Amostras	Razão de aquecimento (°C/min./min.)	Consumo (kW.h)	Corrente máxima (A)
CAQF – 11	250/25/20	0,289	12,8
CAQ – 21	380/38/60	3,430	57,8
CAF– 12	500/20/20	0,783	11,6
CAQF – 12	350/24/20	0,458	11,6
CAF– 24	600/60/20/900/30/20	14,649	59,9
CAQ – 11	300/30/60	0,527	12,4
CAQF – 13	350/35/30	0,458	11,6
CAQF – 22	400/40/30	3,726	61,5
CAQF – 23	450/18/30	4,020	59,9
CAQF – 14	450/18/30	0,582	11,7
CAF– 16	600/60/20/800/20/20	2,004	11,6

A Tabela 4.3 mostra o consumo de energia elétrica para produzir cada carvão e a corrente elétrica exigida por cada forno. Desconsiderando os testes com duas rampas de aquecimento, verifica-se que o forno micro-ondas consome menos energia na produção, com uma economia média de 3,2 kW.h e a corrente máxima exigida foi de 12,8 A. O forno elétrico rotativo exigiu uma corrente elétrica de 61,5 A.

O custo da energia elétrica para indústria no Brasil é de R\$ 260, por megawatt-hora (MW.h) [ANEEL, 2012] acarretando uma economia média de R\$ 0,83 na utilização do forno micro-ondas. Além da redução de custos o sistema de alimentação para o forno micro-ondas exige equipamentos de menores dimensões e limites inferiores de sobrecorrente.

4.6 MONITORAMENTO DA TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO ENDOCARPO NOS REATORES DOS FORNOS

A Figura 4.10 mostra a temperatura do endocarpo dentro dos reatores no forno micro-ondas e no forno elétrico rotativo. Estas curvas correspondem aos CAQF 14 e

CAQF 22 da Tabela 4.2. Verifica-se na Figura 4.10 que o aquecimento no forno elétrico rotativo é mais lento do que no forno micro-ondas.

No aparelho de micro-ondas o aumento de temperatura da matéria-prima segue linearmente a programação determinada. Observa-se apenas uma oscilação na temperatura de residência devido ao intervalo de resposta do controlador de temperatura CTM 45. A curva correspondente à temperatura da superfície do endocarpo dentro do forno tubular apresenta um atraso em relação a programação inicial. Este fato deve-se ao método de transferência de calor que no caso é feita por convecção e por radiação, para o tubo, por condução para o precursor. A temperatura final do endocarpo no forno convencional não alcançou os valores programados nos testes, sempre mantendo uma média de 40 °C de diferença. A localização dos termopares interfaciados aos controladores de temperatura, acima do reator tubular e o gradiente de temperatura entre a parede externa do tubo e o endocarpo triturado determinam esta diferença.

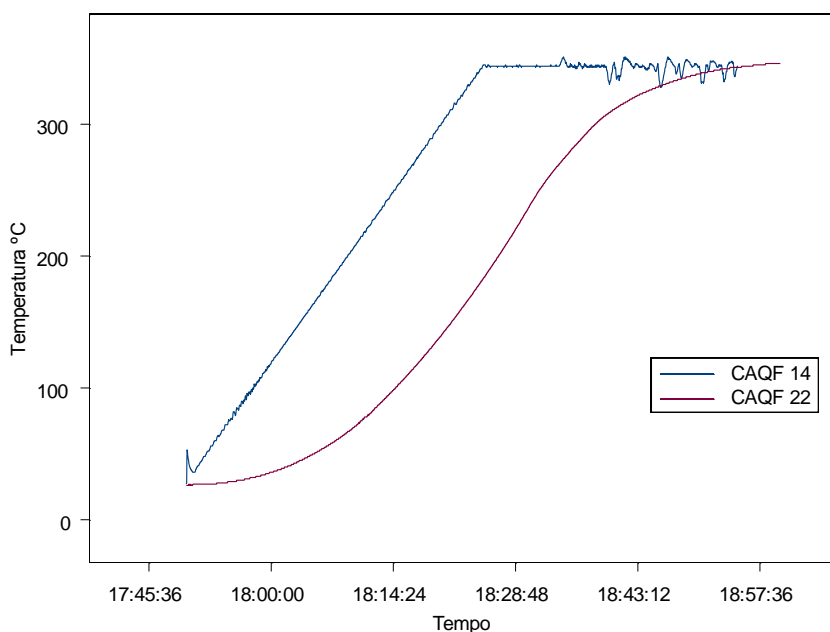


Figura 4.10 – Monitoramento da temperatura do endocarpo nos fornos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

A separação granulométrica do endocarpo de coco, após a trituração, foi essencial para a determinação do tamanho do grão que produz carvões ativados com as melhores características. A penetração das micro-ondas no precursor de mesh 8 a uma determinada distancia da superfície proporcionou o aquecimento da amostra rapidamente com uma maior absorção da energia em relação às outras malhas. Mesh superior a 8 oferece maior resistência de penetração das micro-ondas no material, aumentando o tempo necessário para aquecer todo o grão. Para uma malha inferior a absorção é menor.

O uso das partes situadas próximas a germinação do fruto e seu oposto, no casquilho deu margem a carvões com massa específica e conseqüente área superficial do carvão ativado maior. Verifica-se que a parte do topo do casquilho possui um maior teor de lignina em relação às outras. A desagregação, trituração e peneiramento do endocarpo de coco propiciam uma uniformidade do carvão ativado para todos os parâmetros de análise.

A análise termogravimétrica realizada anterior à carbonização permitiu a seleção de valores das rampas de temperaturas mais adequadas para a produção do carvão ativado. Este fato, ainda, foi mais notório quando do uso do forno micro-ondas, tendo em vista que, neste caso, as amostras aqueciam acompanhando a programação imposta. No forno convencional uma temperatura superior e um tempo de residência maior são necessários para uma degradação térmica igual à análise termogravimétrica. Em conseqüência, o consumo de energia elétrica será mais elevado.

Na ativação apenas física é possível notar que foram produzidos carvões ativados com densidade aparente com valores iguais ou superiores a $0,6 \text{ g/cm}^3$, ver Tabela 4.2. Tais valores na ativação física, mesmo no forno micro-ondas, apresentaram área de BET menores do que aqueles quimicamente preparados. Pela análise termogravimétrica, Figura 4.7, os carvões demonstram necessitar de um tempo de carbonização maior a temperatura

de 400 °C e o período de ativação elevado na temperatura fixa de 600 °C. Os carvões ativados quimicamente apresentaram temperatura de carbonização inferior àquelas empregadas no preparo dos carvões, apenas, fisicamente ativados. Esta constatação evidencia a ação eficiente do ácido sobre a matéria prima possibilitando a diminuição da energia térmica exigida e redução do tempo de produção com melhoria dos parâmetros físicos característicos dos carvões ativados.

A ativação física utilizada após o tratamento com ácido, seguida de carbonização, causou um aumento de área superficial do carvão ativado, como pode ser observado nos resultados mostrados na Tabela 4.1, e relacionados aos carvões CAQ e CAQF. O fluxo de vapor d'água mantido no mesmo patamar para todos os testes permitiu o desenvolvimento e o aumento dos poros, ao reagir com o precursor.

As isotermas de adsorção dos carvões ativados, química e fisicamente, apresentaram formas geométricas que indicam que tais carvões são adequados à adsorção gasosa. Estas ativações produziram resultados significativos com relação à área superficial de BET, que atingiu até 1374 m²/g, com densidades aparentes no em torno de 0,5 g/cm³. Estas isotermas mostram também uma estreita faixa de adsorção após as primeiras camadas serem adsorvidas. Esta característica amplia o uso destes carvões para um processo seletivo de captação de moléculas dentro de uma determinada faixa de diâmetro. A seletividade é uma propriedade que certas substâncias preparadas especificamente para esta finalidade possuem. Esses adsorventes são aplicados nas chamadas peneiras moleculares. A utilização de carvões ativados seletivos diminuiria os custos das peneiras moleculares.

Em termos de consumo de energia, o forno rotativo mostrou-se menos econômico do que o forno micro-ondas, que apresentou menor demanda de energia elétrica. O percentual de economia de energia gerado pelo forno micro-ondas chegou aos 85,5 %.

Apesar da localização do ponto de maior incidência, na cavidade, a carbonização foi incompleta. O forno micro-ondas necessita que o precursor permaneça rotacionando para que todo o material sofra a influência das micro-ondas devido às características do aparelho.

Como continuação para o projeto um estudo visando o desenvolvimento de um forno micro-ondas com o objetivo do preparo do carvão ativado utilizando como matéria-prima, o endocarpo de coco da baía, pode alcançar resultados, ainda, mais satisfatórios. Dispositivos recentemente lançados no domínio de aplicação de micro-ondas serão

utilizados fazendo evitar a necessidade do uso do prato giratório. Um outro, o inverter, permitirá o aumento do rendimento do processo produtivo, e a qualidade do carvão ativado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEEL. Tarifa Média por Classe de Consumo e por Região. Relatórios do Sistema de Apoio a Decisão: Informações Técnicas. Disponível em: <http://relatorios.aneel.gov.br/_layouts/xlviewer.aspx?id=/RelatoriosSAS/RelSampRegCC.xlsx&Source=http://relatorios.aneel.gov.br/RelatoriosSAS/Forms/AllItems.aspx&DefaultIt emOpen=1> Acesso em: 05/07/2012.

ARAGÃO, Jean Gustavo de. Refino – Fornos elétricos em Geral. Anglo american. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/92229439/Fornos-Eletricos-em-geral>. Acesso em: 18/05/2012.

ATKINS. P. W. Físico-Química. LTC-Livros Técnicos Científicos. 6ª ed., Vol. 3. Rio de Janeiro, 1999.

BRUM, Fábio José Bento. Deceragem por micro-ondas no processo de fundição de precisão (microfusão). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Porto Alegre (RS), 2007.

BURGOS, Luis Carlos. Curso de manutenção de forno micro-ondas. Disponível em: <<http://www.burgoseletronica.net/apostilas/forno%20microondas.pdf>>. Acesso em: 05/02/2012.

CAMBUIM, Karina Beltrão. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Universidade Federal da Paraíba. Tese de Doutorado. João Pessoa, 2009.

CLAUDINO, Andréia. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, 2003.

CONTEMP. Manual de Instruções Controlador Digital Microprocessado CTM45 Versão 1.xx / Rev. 06. S. Caetano do Sul - SP – Brasil, 2005.

CRISPIM, SAMARA CINTHYA LUCENA. Remoção de Calcio (II) em solução aquosa por meio de carvão ativado submetidos a tratamentos térmicos superficiais. Universidade Federal da Paraíba. Tese de Doutorado. João Pessoa, 2009.

FLETCHER, Ashleigh. POROSITY AND SORPTION BEHAVIOUR. University of Strathclyde. Disponível em: <<http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/adsorption.htm>> . Acesso em: 12/05/2012.

GALLAWA, J. Carlton. WHO INVENTED MICROWAVES? .Microtech. Florida. Disponível em: <<http://www.gallawa.com/microtech/history.html>>. Acesso em: 08/09/2011.

GUIA DE REFERÊNCIA. Ondas. Disponível em: <<http://www.guia.heu.nom.br/ondas.htm>>. Acesso em: 10/12/2011.

KEYSON, D., E. Longo, J. S. Vasconcelos, J. A. Varela, S. Éber, A. Der Maderosian. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. Cerâmica vol.52 n°. 321. São Paulo Jan./Mar. 2006. *Print version* ISSN 0366-6913.

LIRA, Júlio César Lima. Eletronegatividade e eletropositividade. info escola navegando e aprendendo. Disponível em:< <http://www.infoescola.com/quimica/eletronegatividade-e-eletropositividade/>>. Acesso em: 02/02/2012.

MAI, Ivo; Balzaretto, Naira Maria; Schmidt, João Edgar.Utilizando um forno de microondas e um disco rígido de um computador como laboratório de física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-graduação em ensino de Física. v.18, n.6, 2008. ISSN 1807-2763.

MEDEIROS, L. L. Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais. Universidade Federal da Paraíba. Tese de Doutorado em Química Analítica. João Pessoa, 2008.

MEDEIROS, Luciana de Lucena. Avaliação do Desempenho de carvões Ativados de Bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de

cloro residual. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação de mestrado. João Pessoa, 2001.

NOVUS Produtos eletrônicos LTDA. Manual de operações v2.0x. Field Logger. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, Maryelzy Felipe David de; Melo, Dulce Maria de Araujo; Borba, Loiva Liana Santos; Alves, José Antônio Barros Leal Reis. Influência da concentração de KOH na produção de carvão ativado quimicamente com endocarpo de coco. Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG. 5º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. Fortaleza, Outubro de 2009.

PAULA, Ricardo Normando Ferreira De. Ondas Eletromagnéticas. Infoescola. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/ondas-eletromagneticas/>>. Acesso em: 15/03/2012.

RABELLO, Anderson Arthur. Estudo e desenvolvimento de um modelo computacional para aquecimento por micro-ondas. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, Abril de 2005.

ROCHA, Roberto Montargil. Evidências da Comparação entre Resultados de uma Balança Termogravimétrica e de um Forno Rotativo. Universidade Federal da Paraíba. Dissertação de Mestrado. João Pessoa, março de 2003.

RODRIGUES, Guilherme V. Marchetto. Otávio. Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica. Florianópolis, 2005.

RUTHVEN, Douglas M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. New York, 1984.

SANSEVERINO, Antonio Manzollilo. MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA. Quím. Nova vol.25 no.4. São Paulo, 2002. ISSN 0100-4042.

SILVA, Luiz Cláudio Ferreira da. Utilização de Resíduo Lignocelulósico na obtenção de Chapa de Madeira Aglomerada Homogênea e Compósito Reforçado com Fibra de Vidro-E. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tese de Doutorado. Natal, 2008.

ULABY, Fawwaz. Eletromagnetismo para engenheiros. Bookman. Porto Alegre, 2007.