



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

FILTROS DE CARVÃO ATIVADO OBTIDOS POR EXTRUSÃO

Gabriela Soter Roxo
130204

Carlos Pérez Bergmann

Novembro de 2009

SUMÁRIO

<i>RESUMO</i>	- 4 -
<i>ABSTRACT</i>	- 4 -
1. INTRODUÇÃO	- 5 -
2. OBJETIVOS	- 6 -
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	- 7 -
3.1 Cloro e Potabilização de águas	- 7 -
3.2. Carvão Ativado	- 9 -
3.3. Ligantes Permanentes	- 11 -
3.4. Polióxido de Etileno	- 12 -
3.5. Redução de Hipoclorito	- 15 -
3.5 - Extrusão	- 17 -
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	- 21 -
4.1. Caracterização dos Precursores	- 21 -
4.1.1. Carvão Ativado	- 21 -
4.1.2. Ligantes	- 23 -
4.1.3. Polióxido de Etileno	- 25 -
4.2. Mistura	- 25 -
4.3 Extrusão	- 28 -
4.4 Cura	- 29 -
4.5. Sistema polimérico	- 29 -
4.5.1. Comportamento do plastificante dissolvido	- 30 -
4.5.2. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por lavagem	- 31 -
4.5.3. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por aquecimento	- 31 -
4.6 Remoção do Plastificante	- 31 -
4.6.1 Remoção Térmica do Plastificante	- 32 -
4.6.2 Remoção do Plastificante por Lavagem com Solvente	- 32 -
4.7 Redução de Hipoclorito	- 34 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	- 36 -
5.1. Caraterização das matérias- primas	- 36 -
5.1.1 Carvão Ativado	- 37 -
5.1.2 Ligantes	- 39 -
5.1.3 Polióxido de Etileno	- 43 -
5.2. Pressões Durante o Processo de Extrusão	- 44 -
5.3 Sistema Polimérico	- 48 -
5.3.1. Comportamento do Plastificante Dissolvido	- 48 -
5.3.2. Estabilidade do Sistema de plastificante sob Ação do Solvente	- 48 -
5.3.3. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por aquecimento	- 49 -
5.4. Remoção do Plastificante	- 50 -
5.4.1 Remoção Térmica do Plastificante	- 50 -
5.4.2 Remoção do Plastificante por Lavagem com Solvente	- 52 -
5.4.3 Estabilidade das Amostras Após a Remoção Térmica do Plastificante	- 53 -
	- 2 -

5.5. Redução de Hipoclorito	- 55 -
6. CONCLUSÕES	- 60 -
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	- 62 -
Referências Bibliográficas	- 63 -

RESUMO

Foram produzidos filtros de carvão ativado para redução de hipoclorito em água potável. Sistemas poliméricos compostos por polióxido de etileno como plastificante e poliacrilatos ou poliuretanos como ligantes foram escolhidos para estudar a possibilidade de extrusão destes filtros. Nestes sistemas o ligante permanece no filtro obtido - conferindo-lhe estabilidade mecânica e dimensional - e o plastificante é removido. Foi estudada a influência do tamanho de grão do carvão ativado, teor de plastificante, teor de ligante e remoção do plastificante nas características de processamento e na capacidade de redução de ClO^- dos filtros obtidos. A redução do tamanho de grão do carvão ativado, bem como a redução do teor de plastificante melhora a atividade redutora do material, mantendo sua processabilidade. A etapa de remoção do plastificante deve ser revista, uma vez que nem sua remoção térmica, nem sua remoção por lavagem com solvente mostraram resultados apreciáveis.

ABSTRACT

Activated carbon filter were produced for reducing chlorine from drinking water. Polymeric systems made of polyethylene oxide as plasticizer and polyacrylate or polyurethane as binder was chosen do check the possibility of producing by extrusion process. In these systems, the binder has a permanent character, giving to the obtained material both dimensional and structural stability. There were studied the influence of active carbon grain size, plasticizer removal process and amount of plasticizer and binder on the extrusion process parameters and on the capability of the obtained filters to reduce chlorine from diluted solutions. The reduction of active carbon grain size, as well as the reduction of plasticizer amount, increases the filter activity. On the other hand, the step of plasticizer removal must be analyzed, once neither thermal nor solvent washing processes shown appreciable results.

1. INTRODUÇÃO

O propósito dos sistemas de tratamento de água é transformar a água captada das fontes em água potável e depende da fonte de água - i.e, superficial, subterrânea, nível de contaminação.

Desinfecção de águas por cloração - usando gás Cloro (Cl_2), hipoclorito de sódio (NaClO), ou hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{ClO})_2$] - é o método mais usual de desinfecção, uma vez que o cloro é um poderoso agente oxidante de fácil manuseio, baixo custo e atividade confiável.

A principal vantagem da cloração em relação às outras formas de desinfecção é que cloro residual é criado e permanece protegendo a água tratada durante seu percurso até o consumidor final, o que previne possíveis contaminações pelo sistema de distribuição da água.

No entanto esta permanência do composto livre gera sabor e odor característicos na água, o que pode - em um extremo - impedir seu consumo até que o composto se decomponha ou seja removido.

Sabe-se da eficácia do uso de carvão ativado para remoção de cloro residual presente em águas tratadas e estudam-se maneiras efetivas de processamento e produção de filtros de fácil manuseio e instalação. Os filtros de carvão ativo comercializados atualmente envolvem colunas de carvão ativo em pó. A baixa compactação do material aumenta as dimensões do filtro para que a atividade seja adequada. Ao mesmo tempo, a produção de componentes utilizando granulados pode gerar problemas no ambiente de trabalho, em função da alta densidade de partículas em suspensão.

Assim, se mostra de grande interesse o desenvolvimento de elementos filtros compactos de carvão ativado, que sejam produzidos a partir do material aglomerado, reduzindo o volume do componente final e diminuindo a incidência de sólidos em suspensão nas linhas de produção.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de produção filtros de carvão ativado pelo processo de extrusão, bem como o estudo de formulações e parâmetros de processamento adequados à conformação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cloro e Potabilização de águas

A água cobre 75% da superfície da Terra, no entanto, a água salgada – mares e oceanos – representa 97,4% do total, restando apenas 3% de água doce. Destes, 90% correspondem a geleiras e apenas o resto a rios, lagos e lençóis subterrâneos.

A água sempre apresentou um papel fundamental na civilização humana, sendo sua presença a principal razão para o desenvolvimento das primeiras civilizações. Seu uso para ingestão, preparo de alimentos, agricultura, e uma variedade de outros fins caracteriza a importância do fácil acesso a águas de qualidade. Contudo, nem sempre a água dos mananciais e fontes encontra-se própria para o uso, podendo estar contaminada ⁽¹⁾. Águas contaminadas apresentam riscos à saúde humana – seja por sua ingestão direta ou com alimentos, contato dérmico, uso na agricultura ou indústria. Os principais riscos são relacionados com a ingestão de águas contaminada por agentes biológicos, ou contato com águas contendo derivados de poluentes químicos e radioativos, geralmente efluentes de esgotos industriais.

Os principais agentes biológicos encontrados nas águas contaminadas são os parasitas – vermes, fungos ou protozoários – bactérias e vírus.

As principais doenças relacionadas a parasitas são amebíases, tricomonas, doença de Chagas, malária, vermes, amarelão, lombrigas, filariose, solitária, esquistosomose e micoses em geral – i.e, pé de atleta, candidíases, dermatoses.

As bactérias são responsáveis pela transmissão de enterites, diarreias infantis e doenças epidêmicas como leptospirose, tifo, febre tifóide, brucelose, lepra, cólera, difteria, tétano, meningite e coqueluche.

Doenças viróticas mais comumente transmitidas por águas contaminadas por dejetos humanos são hepatite infecciosa e poliomielite.

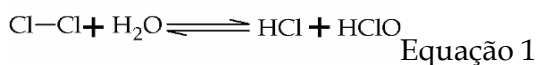
Além disto, há as doenças transmitidas por vetores que completam seu ciclo biológico na água, como malária, dengue, febre amarela, oncocercose e filariose (2).

Para que possa ser consumida, sem apresentar riscos à saúde, a água tem que ser tratada, limpa e descontaminada.

À exceção de detalhes, o tratamento típico envolve: (a) Aeração; (b) Floculação; (c) Sedimentação; (d) Filtração e (e) Desinfecção. Paralelamente o resíduo sedimentado e filtrado (lodos) é tratado (3).

Durante as etapas de coagulação, sedimentação, e filtração, praticamente todos os sólidos em suspensão, e poucas bactérias são removidas.

A desinfecção é a última etapa do processo de potabilização de águas para consumo humano, com a finalidade de desativar microorganismos patogênicos presentes, que transmitem doenças. Hipoclorito é usualmente adicionado no tratamento de água potável com a função de agente desinfetante, para eliminar organismos patogênicos. Sua adição pode ser feita a partir do material sólido - NaClO ou $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ - ou por borbulhamento de gás cloro - Cl_2 . No caso da adição gasosa, a Equação 1⁽¹⁾ ocorre.



A presença do equilíbrio HClO/ClO^- caracteriza a presença de cloro ativo residual, inativando organismos patógenos e gerando gosto característico na água (4).

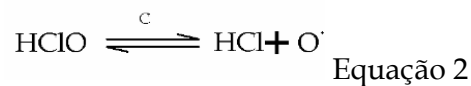
Em quase todos os casos o nível de desinfecção atingido pela cloração permite atender aos padrões microbiológicos do "Clean Water Act" (5). No Brasil a exigência de qualidade da água é determinada pela Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental.

Pode, no entanto ocorrer permanência de odor e sabor característicos na água - em função do desinfetante - até o contato com o consumidor final.

Nos casos em que esta permanência ocorre, há um grande interesse pelo uso

de carvão ativado por sua capacidade de reduzir íons hipoclorito a cloreto.

Em contato com a superfície do carvão ativado, segundo propõe a Equação 2 (6), o equilíbrio HClO/ClO^- é desfeito pela geração de ácido clorídrico (HCl) e oxigênio.



Nestas condições o gosto e odor característicos do hipoclorito desaparecem, ficando a água tratada insípida e inodora (7).

3.2. Carvão Ativado

A maior importância do carvão ativado recai sobre sua capacidade superficial de adsorção, além de algumas reações específicas catalisadas na superfície deste material, que são amplamente exploradas pela indústria.

Carvões ativados podem ser classificados em função de sua distribuição de tamanho de poros – que variam de menos de um a milhares de nanômetros.

Os poros são divididos em três grupos: micro, meso e macroporos (8). Esquemáticamente, as etapas de processamento para a produção de carvões ativados são mostradas na Figura 1.

Independentemente de sua origem, o material de partida deve apresentar baixo teor de inorgânicos, evitando assim a formação de grandes quantidades de cinzas.

Durante o processo de carbonização, os elementos não carbônicos são removidos, a estrutura micro cristalina começa a ser formada, juntamente com uma estrutura porosa rudimentar. Essa estrutura porosa é então desenvolvida durante o processo de ativação. Adicionalmente, durante a ativação da superfície do carvão ativado há a formação dos chamados “grupos ativos” na superfície do carbono. Os

grupos mais importantes formados são os grupos que envolvem ligações carbono-oxigênio. Estes grupos deformam a estrutura cristalina básica do carbono (grafítica) de forma que carvões ativados apresentam uma estrutura micro cristalina ⁽⁹⁾.

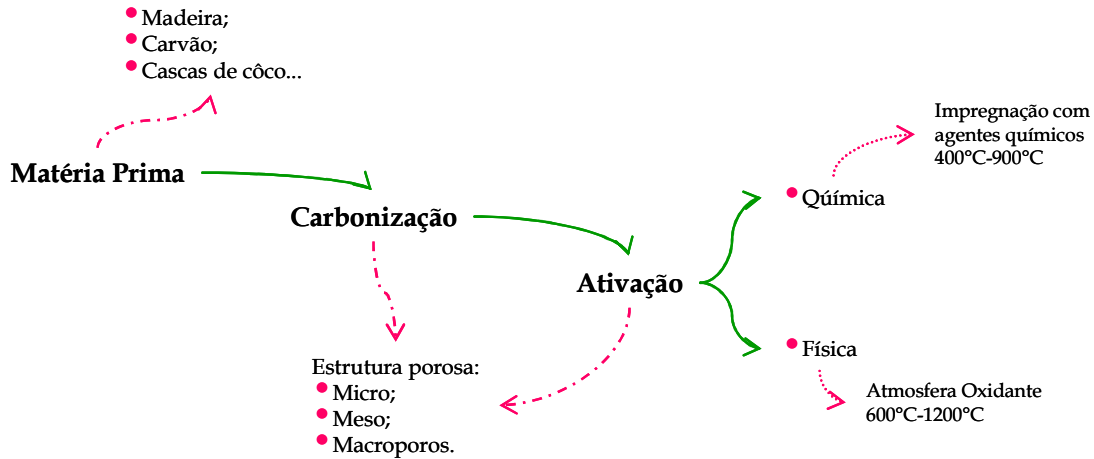


Figura 1: Processos para produção de carvões ativados.

As possibilidades de ativação da superfície do carbono são apresentadas na literatura principalmente de dois métodos: químico e físico.

No processo químico, o material carbonizado é impregnado com químicos (i.e.) como fosfatos ou ácidos e bases fortes e oxidantes, e depois aquecidos a altas temperaturas. A faixa de temperatura requerida para a ativação química deve ficar entre 400 e 600°C, mas pode ser levada até 900°C.⁽¹⁰⁾

No processo de ativação física o material carbônico é submetido a uma atmosfera concentrada em gases oxidantes como O₂ e CO₂, e depois aquecida a temperaturas entre 600 e 1200°C.⁽¹¹⁾

Para a extrusão foi utilizado o carvão ativado EUUROCARB® aplicado em dois tamanhos de partícula diferentes, que são referidas neste trabalho como KEC#30-60 – as partículas de maior diâmetro – e KEC#100-325 – partículas menores.

3.3. Ligantes Permanentes

Os ligantes permanentes são compreendidos como polímeros termoplásticos adicionados para proporcionar ao produto final as propriedades mecânicas desejadas, conectando as partículas de carvão ativado e dando continuidade à matriz. São chamados permanentes por não serem removidos dos produtos, cumprindo a função de estruturação das partículas durante toda a sua vida útil.

Poliuretano (PU ou PUS) e poliacrilato são considerados materiais inertes e não tóxicos, ainda assim, suspensões de monômeros e copolímeros destes materiais podem apresentar diferentes riscos toxicológicos e ambientais.

Poliuretanos são polímeros com a estrutura apresentada pela Figura 2, apresentando excelentes propriedades de amortecimento e propriedades físicas e mecânicas boas mesmo em baixas temperaturas, além de boa resistência à combustão e baixa condutividade térmica.

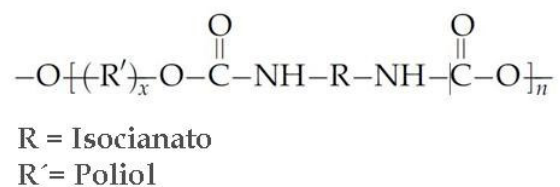


Figura 2: Estrutura química geral de poliuretanos.

As principais aplicações de PUS flexíveis são revestimentos e caixas protetoras, gaxetas, laminados têxteis, *air-bags* em automóveis e como resina de sistemas de injeção. PUS rígidos são utilizados como isoladores térmicos em refrigeradores, freezers e aquecedores de água. ⁽¹²⁾

Poliacrilatos - ou acrílicos - são polímeros de engenharia, cujas principais características são suas inigualáveis propriedades ópticas, transparência, e resistência às intempéries, aliados à excepcional dureza e brilho, boa resistência a abrasão,

estabilidade dimensional, baixa contração e boa moldabilidade.

Poliacrilatos - ou acrílicos - são aplicados em diversos setores, como eletro-eletrônicos, eletrodomésticos, utensílios domésticos e sanitários, construção civil, aviação e outros. Sua estrutura é apresentada na Figura 3.

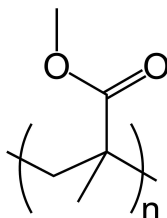
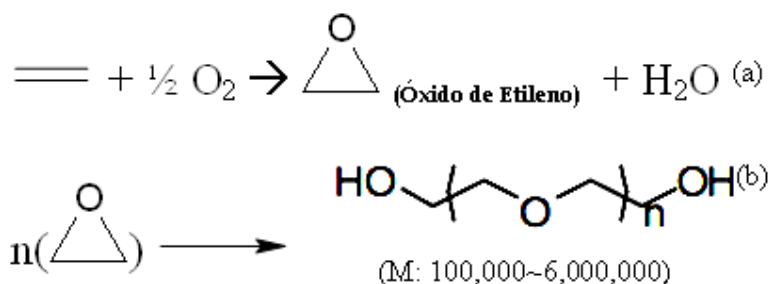


Figura 3: Unidade de repetição do poli-metil-metacrilato (PMMA).

Os materiais utilizados - produzidos pela Bezema AG - são apresentados comercialmente como Tubicoat®PUH (suspensão de poliuretano rígido), Tubicoat®PUS (suspensão de poliuretano macio), Tubicoat®HS64 (suspensão de poliacrilato rígido), Tubicoat®A19 (suspensão de poliacrilato macio).

3.4. Polióxido de Etileno

O termo “Polióxido de Etileno” (PEO) se refere a resinas de altíssimo peso molecular, completamente solúveis em água em todas as proporções, apresentando para estas soluções altíssimas viscosidades, mesmo com baixas concentrações. Em função desta característica de suas soluções, sistemas PEO e água são amplamente utilizados como plastificantes em processamentos cerâmicos. A Equação 3 (Chemical Wolrd Ltd.) mostra a o mecanismo de síntese do óxido de etileno e sua síntese em polióxido de etileno.



Equação 3

Adicionalmente, resinas de PEO apresentam ótima solubilidade em diversos solventes orgânicos polares – em especial hidrocarbonetos clorados – e baixíssimo ou nenhum aumento do teor de umidade em estoque e compatibilidade com diversas resinas.

Após a moldagem do corpo verde, as resinas de PEO podem ser termicamente removidas sob relativamente baixas temperaturas – quando comparadas às temperaturas tradicionalmente utilizadas em processamentos cerâmicos – adicionalmente apresentando baixos teores de cinzas remanescentes.

Do ponto de vista toxicológico, resinas de PEO não produzem gases tóxicos durante sua decomposição e sua baixa DBO não acarreta em sobrecarga do teor de efluentes. ⁽¹³⁾

Todas as faixas de peso molecular das resinas de PEO são solúveis em água em todas as proporções, e dela, em um sem número de solventes polares – em especial os hidrocarbonetos clorados. Por outro lado, são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, etilenoglicol, di-etilenoglicol e glicerina.

As soluções aquosas e filmes formados com este material apresentam baixíssima toxicidade à ingestão e praticamente nenhuma absorção cutânea, bem como baixa irritabilidade aos olhos.

A viscosidade destas soluções depende do peso molecular do polímero, da concentração da solução, do pH do meio, da temperatura e da taxa de cisalhamento aplicada durante a medida de viscosidade.

De acordo com seu comportamento reológico, as soluções de PEO podem ser classificadas como pseudo-plásticas.

A relação entre a viscosidade obtida para as soluções e o peso molecular das resinas de PEO, considerando-se uma concentração fixa, é apresentada na Figura 4 (Alkoro GmbH & Co KG).

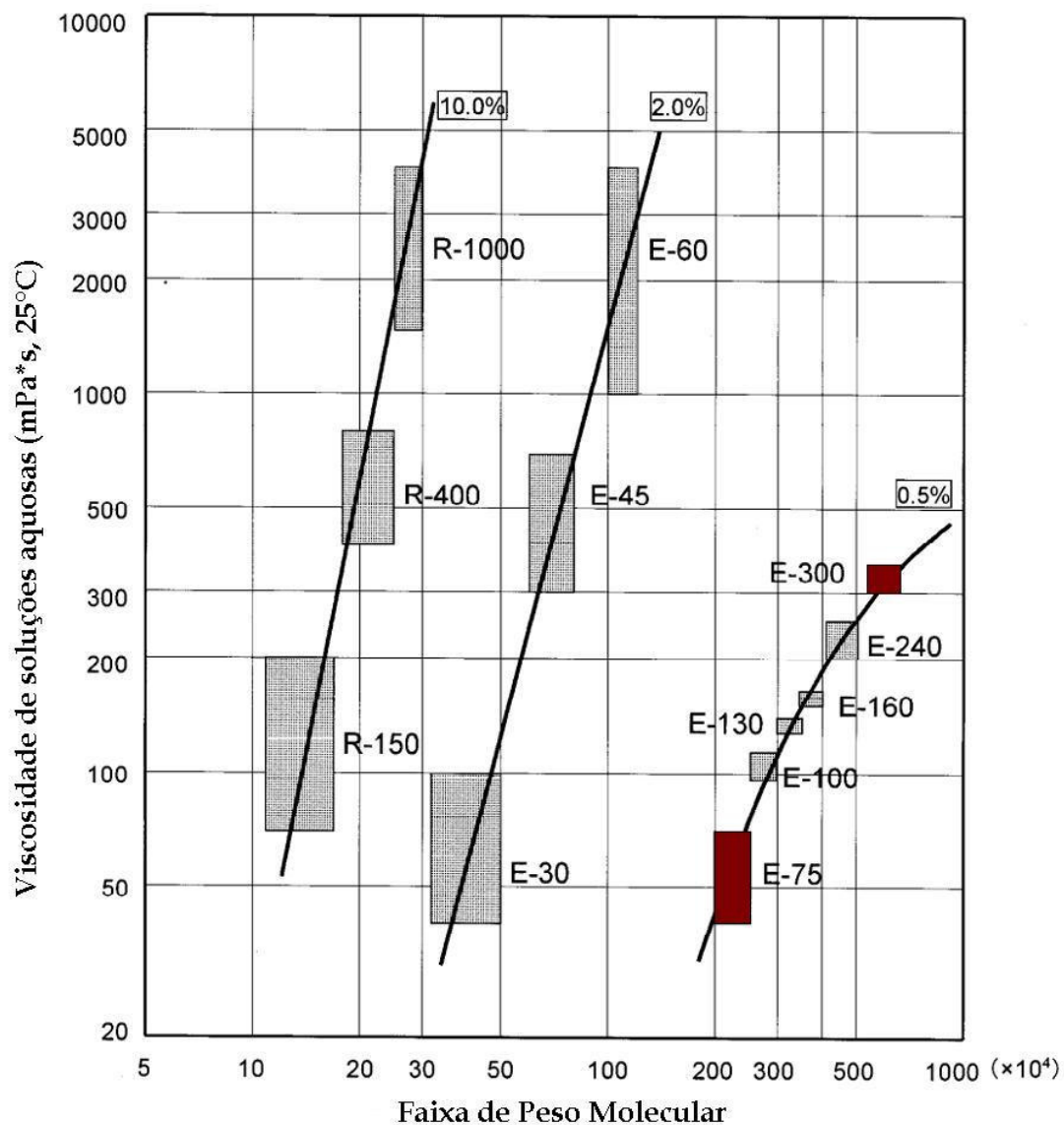


Figura 4: Viscosidade dos produtos ALKOX®.

Neste projeto, plastificantes como ALKOX®E75 e ALKOX®E300 foram empregados – representados na Figura 4 por marcadores em vermelho.

A relação entre os códigos utilizados pelo fabricante e a faixa de peso molecular dos produtos é apresentada na Tabela 1 (Alkoro GmbH & Co KG).

Tabela 1: Códigos utilizados pela Alkoro GmbH & Co KG e suas respectivas viscosidades.

Material	Peso Molecular x 1000	Viscosidade da Solução	
		peso %	mPas (35°C)
R-150	100 - 170	10	70 - 200
R-400	180 - 250	10	300 - 900
R-1000	250 - 300	10	1500 - 4000
E-30	300 - 500	2	40 - 150
E-35	400 - 600	2	80 - 140
E-45	600 - 800	2	200 - 700
E-60	1000 - 1200	2	1000 - 5000
E-75	2000 - 2500	0,5	40 - 70
E-100	2500 - 3000	0,5	90 - 110
E-130	3000 - 3500	0,5	130 - 140
E-160	3500 - 4000	0,5	150 - 160
E-240	4000 - 4500	0,5	200 - 240
E-300	6000 - 8000	0,5	300 - 400
SP	4000 - 5000		155 - 177
SW	8000 - 9000		550 - 800

3.5. Redução de Hipoclorito

Por desclorinização, pode-se entender a remoção, por decomposição ou adsorção, de compostos químicos contendo cloro ativo do meio onde se encontram.

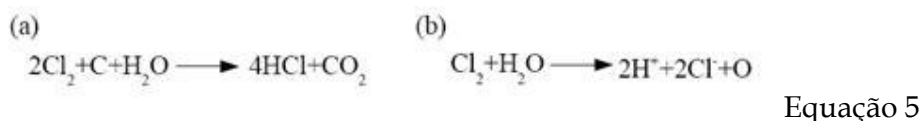
Cloro ativo não se apresenta naturalmente na água, mas é adicionado a ela

durante seu tratamento, na etapa de desinfecção.^[1-7] A forma mais comum de adição é NaClO ou Cl₂(gasoso) por exemplo. Estes compostos tendem à formação – por equilíbrio do sistema – de ácido hipocloroso, que é responsável por um gosto característico na água tratada.⁽⁶⁾ O estado de equilíbrio proposto para a formação de ácido hipocloroso pela adição de Cl₂(gasoso) em água é representado na Equação 4. ⁽¹⁴⁾



Quando a água contendo compostos de cloro ativo passa por uma superfície de carvão ativado, este composto é – primeiramente – removido por adsorção nesta superfície. A cinética deste estágio é possivelmente controlada por difusão. Ali adsorvido, o hipoclorito (ClO⁻) é então reduzido à cloreto Cl⁻. ^(14;15)

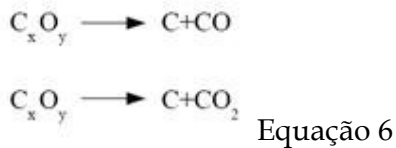
O estado químico do cloro ativo é um dos fatores que mais influencia o processo de descloração. Em algumas condições o efeito do pH do meio se torna de extrema importância, como quando NaClO₂ se torna mais estável que HOCl. Outro fator importante que pode ser citado é a concentração inicial de cloro ativo no sistema, a estrutura superficial e de poros do carvão ativo utilizado e o tamanho de partícula do carvão ativado. A Equação 5 ⁽⁸⁾ propõe um mecanismo para (a) formação de HCl a partir do Cl₂(gasoso) na superfície do carvão ativado e (b) equilíbrio formado pelo composto formado em água.



O oxigênio nascente – formado como mostra a Equação 5 (b) – é imediatamente adsorvido quimicamente na superfície do carvão ativado como um *complexo oxigenado*.

Após consideráveis quantidades de cloro ativo serem decompostas, a quantidade de oxigênio é suficiente para resultar em um quebra parcial destes grupos, resultando na liberação de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) na forma gasosa, como representado na Equação 6. ^(8;9)

A taxa de decomposição do grupo oxigenado na superfície do carbono que não se observa aumento significativo dos teores de CO₂ e CO no efluente – para soluções iniciais de cloro ativo diluídas.



A vida útil de filtros de carvão ativado não parece ser significativamente reduzida pela co-adsorção de nenhum sal mineral normalmente encontrado em águas naturais.⁽¹⁴⁾ Por outro lado, impurezas coloidais podem reduzir a vida útil do material, mesmo realizando-se retro-lavagens freqüentes. A redução da vida útil é agravada ainda mais pela presença de compostos orgânicos na água.

As estruturas orgânicas mais reativas presentes na solução serão oxidadas pelo ClO₂; por outro lado, orgânicos de cadeias longas ou compostos não facilmente oxidáveis podem envenenar permanentemente a água.

A superfície do carbono pode ser reativada por lavagem básica ou – de forma mais efetiva – por aquecimento a faixas entre 500°C e 700°C, sob atmosfera inerte.⁽¹⁵⁾

3.5 - *Extrusão*

A produção de filtros de carvão ativado por extrusão é de grande interesse, uma vez que este processo permite adaptação da forma e das dimensões do produto final, bem como a obtenção de um material com distribuição homogênea de densidade.

A mistura de extrusão deve apresentar plasticidade, homogeneidade e boas condições de fluxo, permitindo seu processamento sob pressões aceitáveis. A forma e as dimensões do material extrudado devem ser mantidas após a passagem pela matriz.

As etapas utilizadas para a produção de peças por extrusão envolvem: (a) mistura seca; (b) adição e mistura com fases fluidas; (c) aplicação de vácuo; (d) compressão da massa contra a o perfil da matriz – sendo esta última etapa o processo conhecido como extrusão.

Caso as propriedades reológicas da massa sejam inadequadas ao processamento, a pressão aplicada para a passagem da massa pela matriz se torna também inadequada.

É importante que a pressão aplicada à massa para sua conformação não seja excessiva, em parte por questões de economia de energia, mas principalmente porque altas pressões podem separar a fase líquida da sólida durante a extrusão, gerando variações pontuais de composição, além da possibilidade de deformação ou laminação do corpo extrudado.

Por outro lado, pressões muito baixas podem levar à conformação de peças pouco compactadas, de baixa densidade e com grande teor de vazios. [16]

Sendo um processo contínuo, a extrusão de perfis requer corte, e pode também requerer acabamento final, como polimento das superfícies externas. O processo de produção dos filtros é mostrado esquematicamente na Figura 5.

As características físicas do carvão ativado exigem que, para sua conformação por extrusão ele seja adicionado de sistemas de aditivos – plastificante, lubrificante, ligantes e outros sistemas – permitam seu processamento e confirmam resistência mecânica ao corpo extrudado.

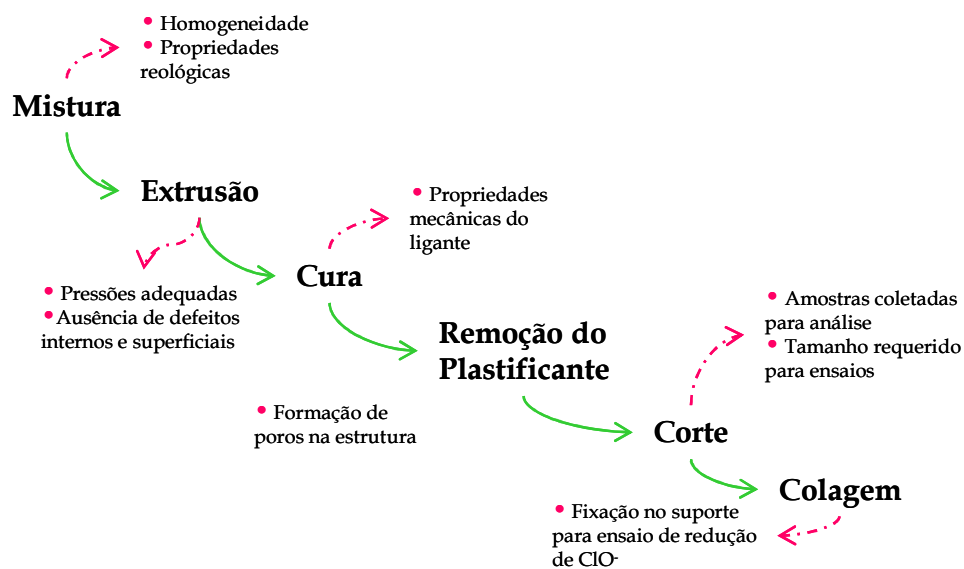


Figura 5: Processo de produção das amostras.

Como pode ser observado na Figura 6, as características dos corpos de prova extrudados sem plastificante são bastante insatisfatórias.

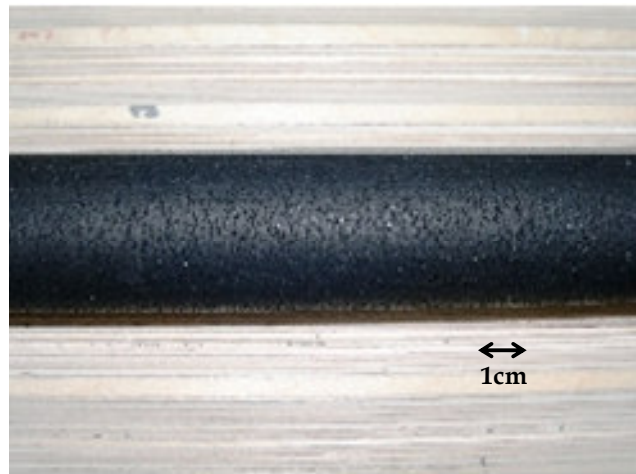


Figura 6: Tubo de carvão ativado extrudado sem adição de plastificante.

Ainda, neste caso em especial, como o material não permite a obtenção de resistência mecânica por sinterização – como se obtém em cerâmicas convencionais – ou resfriamento – como em sistemas poliméricos termoplásticos – um agente de ligação entre as partículas deve ser adicionado à mistura, permanecendo no material por toda sua vida útil.

Buscando adequadas condições de processamento e características do material final, o sistema proposto é composto de carvão ativado, e um ligante permanente – que deve conferir resistência mecânica e estruturação do material final – e um plastificante – que deve conferir ao material as propriedades reológicas adequadas que permitem o correto processamento da mistura.

Após a conformação do material o agente de ligação deve ser tratado termicamente para adquirir as propriedades mecânicas desejadas, e o plastificante deve ser removido para dar ao material final uma estrutura porosa adequada.

Por estarem em contato com alimento os materiais deve apresentar total atoxicidade. ⁽¹⁷⁾

Para filtros de carvão ativado, os requisitos do produto final incluem estabilidade dimensional e estrutural, quando imerso em água, estrutura adequada de poros e densidade homogênea, bem como a permanência das propriedades superficiais do carvão ativado.⁽¹⁸⁾ Quanto à redução de hipoclorito, o material deve apresentar, um mínimo de 90% redução de uma concentração inicial de ClO^- de 2ppm em água.

O fluxo da solução pelo filtro durante a redução deve ser de, ao menos, 2,5 L/minuto, obtido sob pressão máxima de 6 bar. O mesmo nível de redução de hipoclorito deve ser observado após a passagem de $9,4\text{m}^3$ de solução, sem que tenha havido qualquer tratamento ou recondicionamento da superfície do carbono¹⁹.

Quanto à geometria, os filtros devem ser cilíndricos, com diâmetro externo entre 25 e 45mm, diâmetro interno entre 8 e 10mm, e comprimento entre 70 e 270mm.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Caracterização dos Precursores

4.1.1. Carvão Ativado

Ambos os carvões ativados utilizados foram caracterizados por seu tamanho de partículas e características do grânulo utilizando, respectivamente um analisador a laser (Coulter LS2330), e microscopia eletrônica de varredura (Tescan VEGA Plus TS 5136 MM), bem como quanto a sua capacidade de redução de hipoclorito.

Na determinação do tamanho de partículas por difração de laser um conjunto de partículas passa por um feixe direcionado de luz, nesta passagem difratam a luz e esta luz difratada é captada por Lentes de Fourier. As lentes focam novamente esta luz em um aparelho detector e, utilizando um algoritmo de inversão, infere um tamanho de partícula vinculado aos dados coletados de difração de luz. Determinar tamanho de partículas por esta técnica depende de um feixe de alta resolução e reprodutibilidade, para garantir completa caracterização da amostra. A Figura 7 (Retsch® GmbH) mostra esquematicamente um diagrama representativo de um analisador de tamanho de partículas por difração de laser.

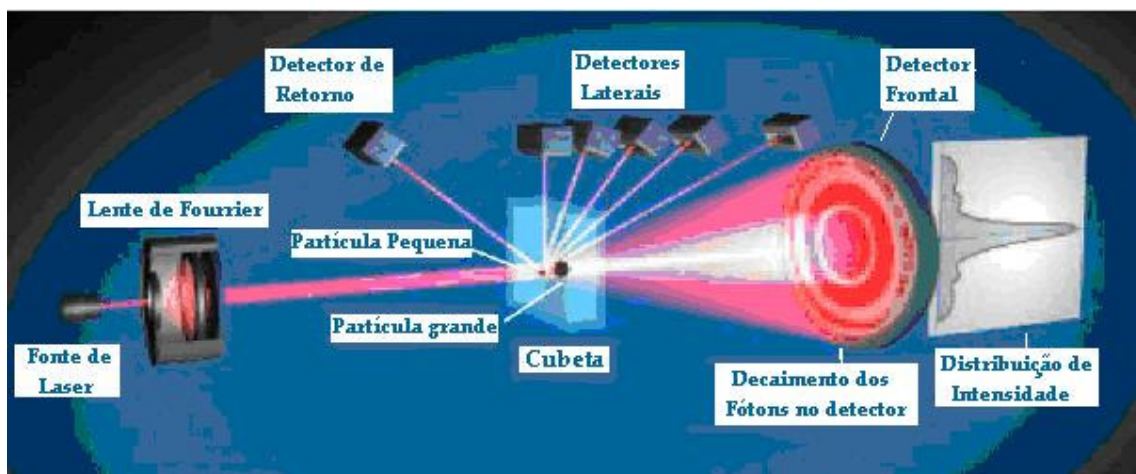


Figura 7: Diagrama esquemático de funcionamento de um analisador de tamanho de partículas por difração de laser.

A luz espalhada pelas partículas forma séries de anéis concêntricos de intensidades máximas e mínimas alternadas, os discos de Airy.

O primeiro mínimo, mais próximo do centro do disco de Airy, fornece informações sobre o tamanho médio da distribuição. Os máximos e mínimos seqüenciais fornecem informações sobre o tamanho e a forma da distribuição. Esta série de máximos e mínimos devem ser precisamente determinadas, de forma a proporcionar um resultado verdadeiro para a forma das partículas na distribuição²⁰

Para a determinação da distribuição de tamanhos das partículas dos carvões ativados utilizados 0.1g do material em pó foi disperso em 9.9g de água, e esta suspensão foi injetada no equipamento.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) produz imagens de alta resolução das superfícies da amostra. Quando um feixe de elétrons primários interage com a amostra, os elétrons perdem energia em repetidos espalhamentos e absorções por um volume da amostra - conhecido como volume de interação - que se estende entre de 100nm e 5 μ m abaixo da superfície. A dimensão desta interação depende da voltagem de aceleração do feixe, do número atômico e da densidade da amostra. As energias mais baixas - abaixo de 50eV - são referentes aos elétrons secundários. Em função de sua baixa energia, estes elétrons são excitados somente alguns nanômetros abaixo da superfície.

A clareza do sinal depende do número de elétrons secundário que atingem o detector. Se o feixe penetra na amostra perpendicularmente à superfície, então a região ativada é uniforme em torno do eixo de incidência e certo número de elétrons são ativados. Conforme o ângulo de incidência aumenta a distância de ejeção em um lado do feixe diminui, e mais elétrons secundários serão emitidos. Assim, degraus e desníveis na superfície tendem a apresentar luminosidades diferentes, o que resulta em imagens bem definidas com aparência tridimensional. Usando esta técnica é possível que se atinja precisões de menos de 1nm.

Os elétrons de alta energia i.e. elétrons espalhados, são originados no feixe de elétrons, que é refletido ou "espalhado de volta" (*backscattered*) para fora do volume

de interação da amostra. Os elétrons *backscattered* podem ser utilizados para detectar contrastes entre áreas de diferentes composições químicas, especialmente quando os números atômicos dos elementos que compõe as diferentes áreas diferem bastante. Isto porque a diferença de luminosidade da imagem gerada pelos elétrons *backscattered* tende a aumentar com o aumento do número atômico dos elementos.⁽²¹⁾

Em MEV convencional as amostras devem ser analisadas sob ação de vácuo, o que significa que amostras que possam produzir quantidades significantes de vapor – como algumas amostras orgânicas ou biológicas – precisam ser previamente secas ou analisadas em condições criogênicas. Isto significa que processos envolvendo transições de ou para líquidos ou gases, como secagem de adesivos ou fusão de ligas, transporte líquido, reações químicas e sistemas sólido-ar-gás, em geral, não podem ser observados. ⁽²²⁾

Para a análise por MEV as amostras de carvão ativado foram acomodadas em um suporte de alumínio com cera adequada à análise.

Para o ensaio estático de redução de ClO⁻ 1g de pó de carvão ativado foi submetido a atmosfera de vácuo com pressões abaixo de 1mbar. A este sistema foram adicionados 400mL de uma solução aquosa contendo 1.5ppm de hipoclorito de cálcio (Ca(ClO)₂) – ou seja 2ppm de ClO⁻. O vácuo foi então desligado e, durante 5 minutos, os materiais KEC#30-60 e KEC#100-325 permaneceram em suspensão no sistema, com auxílio de agitação mecânica.

A concentração de ClO⁻ na solução após este tratamento foi determinada por espectrofotometria no equipamento HI 93711 (HANNA Instruments AG).

4.1.2. Ligantes

Os ligantes são materiais poliméricos adicionados ao sistema para que ele apresente resistência mecânica suficiente em seu processamento e utilização.

Os ligantes foram adicionados ao sistema na forma de dispersões sintéticas baseadas em poliuretano Tubicoat®PUS e Tubicoat®PUH – poliuretano flexível e rígido, respectivamente – ou baseadas em acrilatos Tubicoat®A19 e

Tubicoat®HS64New – poliacrilato flexível e rígido, respectivamente.

Estas dispersões tiveram sua viscosidade caracterizada – considerando diferentes taxas de cisalhamento – para uma concentração 40wt% em água no viscosímetro Viscotherm VT100 (Physica®) sempre a 25°C e utilizando 10 ml do material no recipiente de ensaio Z2.

Considerando que as dispersões de poliuretano flexível e ambas as de poliacrilato são fornecidas com concentração nominal de 50wt%, enquanto a de poliuretano rígido é fornecida com 40wt%, as primeiras foram diluídas, permitindo melhor comparação entre seus resultados.

Estas mesmas suspensões foram caracterizadas quanto ao seu tamanho de partícula pelo método de espalhamento de laser (Coulter® LS230) e filmes produzidos pela secagem e cura destes materiais foram submetidos a análise termogravimétrica, para determinar a temperatura máxima a que estes materiais podem ser aquecidos sem que haja perda de massa.

A etapa de cura – segundo determinação do fabricante – consiste em submeter os filmes formados pela secagem das dispersões a 150°C durante 15 minutos.

A análise termogravimétrica (TGA) determina o comportamento de mudança de massa da amostra, associados a transições químicas e degradação térmica, conforme a amostra é aquecida.

O analisador usualmente consiste em uma balança de alta precisão associada a dois recipientes (fornos) acoplados de termostatos para determinar exatamente a temperatura durante o ensaio. A atmosfera pode ser purgada com um gás inerte para prevenir a oxidação ou reações indesejadas da amostra durante o aquecimento.

Um computador controla o experimento e um algoritmo estável gera uma curva derivada da perda de massa é utilizada para indicar o ponto onde a perda de massa é mais aparente.

TGA é comumente empregado em pesquisa e testes para determinar as características de materiais poliméricos, incluindo temperatura de degradação, níveis de componentes orgânicos e inorgânicos, pontos de aquecimento críticos e teor de solventes residuais.

A taxa de aquecimento escolhida para o teste foi de 5K/minuto, até um patamar de 600°C, sob 1atm de ar atmosférico.

4.1.3. Polióxido de Etileno

Os plastificantes utilizados na extrusão dos filtros de carvão ativado obtidos neste trabalho são vendidos comercialmente como ALKOX®E75 e ALKOX®E300, polióxidos de etileno com pesos moleculares de $2 - 2.5 \times 10^6$ e $6 - 8 \times 10^6$, respectivamente.

Ambos plastificantes foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), para determinar o comportamento do material com aumento da temperatura i.e. entre temperatura ambiente e 600°C aumentando a uma taxa de 5K/minuto sob ar atmosférico.

4.2. Mistura

A seqüência de passos realizados para obter a massa de extrusão utilizando ALKOX®E75 e ALKOX®E300 como plastificantes é mostrada na Figura 8.

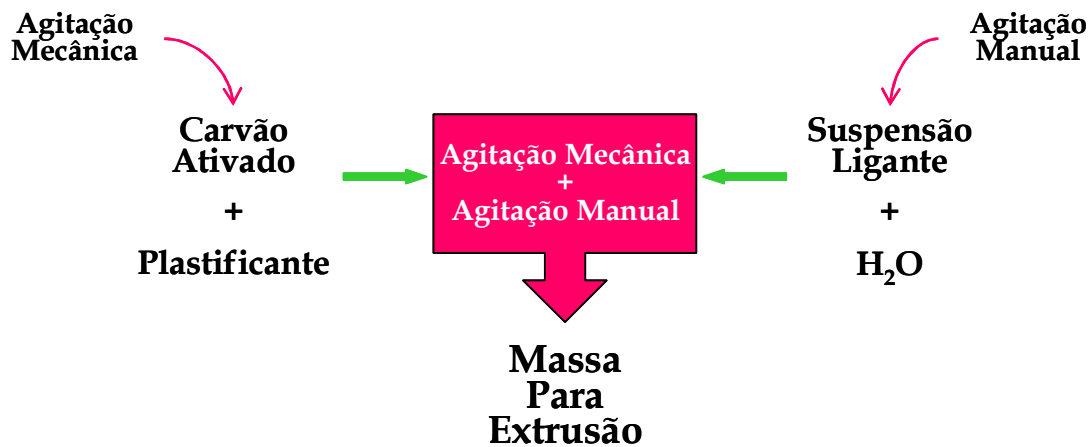


Figura 8: Esquema representativo do processo de mistura da pasta de extrusão.

Primeiramente os componentes sólidos da pasta – plastificante e carvão ativado – foram homogeneizados utilizando um misturador mecânico (Kenwood Cheff KM 001 Series).

Paralelamente as fases líquidas da pasta foram misturadas homogeneizadas pela diluição do peso total da suspensão TUBICOAT® em água suficiente para completar o teor de água total da massa – considerando a quantidade de água formadora da suspensão. A homogeneização da nova suspensão é rapidamente obtida por agitação com bastão de vidro.

Enquanto a suspensão é preparada – o que leva aproximadamente 5 minutos – os componentes sólidos permanecem sob agitação. A fase líquida é então adicionada lentamente à sólida, enquanto o agitador permanece funcionando em velocidades entre um e três. Assim que todo o conteúdo líquido é adicionado o misturador é desligado e qualquer material que permaneça grudado às paredes do recipiente é removido manualmente e misturados à massa. O que se segue é uma homogeneização manual da pasta de extrusão até que – visualmente – se obtenha homogeneidade adequada. Assim que se atinge este ponto, a pasta é processada por extrusão.

É de grande interesse considerar que um longo intervalo de tempo entre a mistura e a extrusão pode tornar a pasta pegajosa e grudenta, e deve ser evitado.

Todas as misturas foram calculadas baseadas na relação entre o carvão ativado e o agente de estruturação, porque estes são os materiais que devem permanecer no produto final. A Tabela 2 mostra a lógica de cálculo para todas as misturas. Os teores de plastificante são fixos para ALKOX®E75 e ALKOX®E300 diferem entre estes materiais. O teor de água adicionado depende da quantidade de plastificante e do tamanho de grão do carvão ativado - KEC#30-60 ou KEC#100-325 - utilizado.

Tabela 2: Passos do cálculo para a obtenção das formulações da amostra

Passo	KEC	ALKOX®	TUBICOAT®	Água	Total	Fator
	#30-60 or #100-352	E75	PUS/PUH HS64/ A19			
1	MASSA*	0.25x(MASSA*)	massa*	1.06x(MASSA*)	Total*	Fator=
2	MASSA= MASSA*xFator	0.25x(MASSA)	massa= massa*xFator	1.06x(MASSA)	100.00	100/Total*
	#30-60	E300	PUS/PUH HS64/ A19			
1	MASSA*	0.025X(MASSA*)	massa*	0.84x(MASSA*)	Total*	Fator=
2	MASSA= MASSA*xFator	0.021X(MASSA)	massa= massa*xFator	0.84x(MASSA)	100.00	100/Total*
	#100-325	E300	PUS/ A19			
1	MASSA*	0.025X(MASSA*)	massa*	0.68x(MASSA*)	Total*	Fator=
2	MASSA= MASSA*xFator	0.021X(MASSA)	massa= massa*xFator	0.68x(MASSA)	100.00	100/Total*

Basicamente, os teores de plastificante e de água foram fixados pela

quantidade de carvão ativado, para cada tamanho de partícula de carvão utilizado. Depois o teor de agente de estruturação foi variado de acordo com a proporção desejada para a relação agente de estruturação/carbono.

Assim, KECA-XYPEO(E75/E300)10/01 representa a denominação das amostras, onde A é o tamanho de grão do carvão ativado (#30-60 ou #100-325); X é o agente de estruturação utilizado (PUS, PUH, HS64 ou A19) e Y é o teor de agente de estruturação utilizado, variando entre 12, 16, 20 ou 24. O teor de plastificante é sempre fixado em 10wt% para ALKOX®E75 e 1wt% para ALKOX®E300, para todas as misturas. Como teste, uma amostra foi preparada a partir da mistura KEC#100-325-PUS24PEO(E75)05.

4.3 Extrusão

A extrusão do carvão ativado foi realizada em uma extrusora de pistão hidráulico do tipo RAM (LOOMIS 23216 DT-HS 60 x 200) que trabalha em pressões acima de 210bar.

A mistura foi manualmente colocada e comprimida no compartimento de extrusão com ajuda de um bastão de aço revestido com Teflon®, sempre com o cuidado de não formar aglomerados de massa fora do recipiente, para que ela fique homogeneamente distribuída dentro da seção. Isto ajuda a evitar a retenção de excesso de ar pela mistura – que pode gerar bolhas no material final.

Após acomodação de toda a amostra, o equipamento é posicionado adequadamente para o processo e acoplado a uma linha de vácuo até uma pressão constante -0.8bar seja aplicada à massa e permaneça nesta condição por 5 minutos. Após o período de estabilização do vácuo – que visa garantir a remoção de excesso de ar da massa de extrusão – a pressão de extrusão é aplicada à massa por um pistão hidráulico.

Pela ação desta pressão a massa é forçada através da matriz. A geometria da matriz é adequada à produção de tubos cilíndricos de diâmetro externo de 30 mm e

diâmetro interno de 9,5mm; estas devem ser as dimensões apresentadas pela amostra ao final do processo.

Para algumas misturas um sensor de pressão foi acoplado ao cabeçote de extrusão, e os dados adquiridos por um leitor DAQ Pro5300 (MTS Schaffhausen). A análise do comportamento da pasta durante a extrusão, i.e. pressão da pasta no sensor, fornece dados sobre a homogeneidade da mistura processada e permite a comparação do comportamento reológico da mistura, em função de sua composição. Após a conformação cada tubo extrudado foi fracionado a cada 70 mm, e as amostras permaneceram em estufa à 25°C por 24 horas para secagem.

4.4 Cura

Todas as suspensões TUBICOAT® exigem um curto tratamento térmico de cura para que o polímero termoplástico desenvolva suas propriedades mecânicas.

Seguindo as especificações do fabricante o tratamento térmico consiste em alocar as amostras durante 15 minutos em um forno previamente aquecido a 150°C. A este tratamento térmico todas as amostras extrudadas e secas foram submetidas

4.5. Sistema polimérico

Para verificar o teor de plastificante necessário ao processamento adequado da massa, diferentes misturas foram extrudadas.

Para o uso de ALKOX®E75, 10% de plastificante foram adicionados à mistura - calculado em relação à massa de carvão ativado adicionada. O teor de poliuretano flexível foi então variado até a obtenção de estabilidade suficiente do material final - após a cura.

Diferentes porcentagens de ALKOX®E300 foram adicionadas às misturas - utilizando um teor fixo de poliuretano flexível como ligante - para verificar o

mínimo teor necessário deste plastificante para o processo de extrusão.

4.5.1. Comportamento do plastificante dissolvido

Polióxido de etileno é um polímero solúvel em água, e é conhecido que o comportamento reológico de suas soluções varia conforme o peso molecular do polímero, bem como em função de diferentes condições a que a solução seja submetida – como aquecimento, ácidos fortes e íons específicos.

Para observar qualitativamente as mudanças na viscosidade de soluções de ALKOX®E75 na presença de FeCl_3 , HCl , H_2SO_4 e Fe_2SO_4 – a temperatura ambiente – soluções 1% de ALKOX®E75 foram preparadas e separadamente adicionadas da concentração de 1mol.l^{-1} de cada um dos produtos citados acima.⁽²³⁾ A Figura 9 apresenta esquematicamente o ensaio para a determinação das viscosidades.

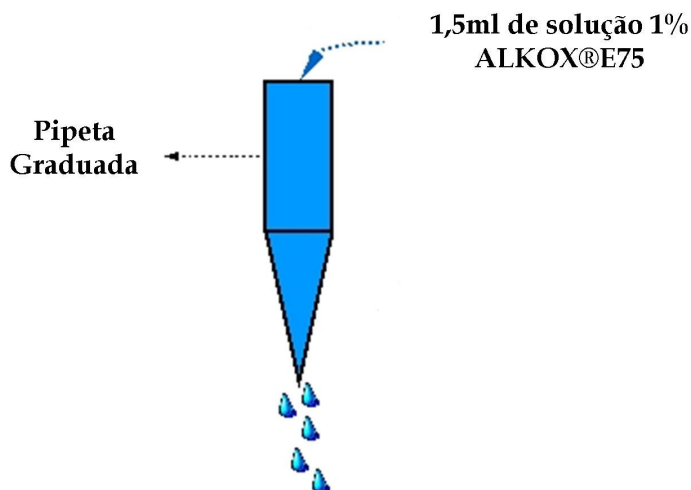


Figura 9: Representação esquemática do sistema utilizado para determinar as viscosidades relativas das soluções 1% de ALKOX®E75.

Como a ponteira de micropipeta foi cortada os resultados só podem ser comparados entre si, e quando determinados no mesmo sistema.

4.5.2. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por lavagem

Para determinar a estabilidade do sistema ligante após a extração do plastificante por lavagem com solvente foi realizado um teste qualitativo.

Diferentes proporções de TUBICOAT®PUS e ALKOX®E75 foram misturadas em uma placa de teste, secos e submetidos ao processo de cura – exatamente como as amostras foram tratadas.

Os filmes obtidos, contendo 5; 20, 55; 80 e 95% de ligante foram imersos em um recipiente contendo solução 15% de HCl.

O sistema permaneceu sob agitação por 12 horas.

Após este período os filmes foram lavados em água purificada e secos para que suas características fossem observadas.

4.5.3. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por aquecimento

Para determinar a estabilidade do ligante quando a remoção do plastificante é realizada por decomposição térmica foi realizado um teste qualitativo.

Filmes de todas as suspensões TUBICOAT® foram preparados, secos e curados de acordo com as especificações do fabricante. Os filmes foram aquecidos a 220°C sob vácuo – pressões entre 0,13 e 0,2bar – por 20 horas. Após o tratamento térmico, os filmes foram caracterizados quanto a sua microestrutura.

4.6 Remoção do Plastificante

Dois processos foram testados para a remoção do plastificante, um deles por aquecimento e outro por lavagem com solvente.

4.6.1 Remoção Térmica do Plastificante

A remoção térmica do plastificante consiste em sua retirada do corpo de prova extrudado por oxidação em altas temperaturas. As exigências deste processo são basicamente a uma dada temperatura o plastificante seja degradado sem que o ligante e o carvão ativado o sejam e, neste caso particular é também necessário certificar que nenhum dos gases formados durante a decomposição térmica do plastificante seja venenoso ou tóxico, ou interaja com a superfície do carvão ativado.

A eficiência do processo pode ser quantificada aproximadamente pela perda de massa apresentada pelas amostras após o tratamento. Pelo controle de dimensões do material a densidade pode ser estimada.

Para isto, todas as amostras foram secas por 24 horas a 70°C e suas dimensões e pesos foram medidos. O mesmo controle é realizado após o processamento. Para evitar interferência da adsorção de umidade, as amostras são resfriadas em um dessecador.

O ensaio foi realizado sob atmosfera de vácuo, com pressões da ordem de 0.13 a 0.2bar para evitar a auto ignição do carvão ativado, a 220°C. A esta temperatura os agentes plastificantes já devem apresentar perda de massa considerável, mas os agentes de estruturação devem permanecer estáveis.

4.6.2 Remoção do Plastificante por Lavagem com Solvente

A remoção de plastificantes por tratamento térmico é o processo mais utilizado para este fim em processamento cerâmico, e uma das mais críticas etapas deste processamento.

Requer baixas taxas de aquecimento e aumenta enormemente o tempo de fabricação destes materiais²⁴. Para ir de encontro às necessidades de uma peça livre de defeitos somada a uma redução apreciável do tempo de processo destes materiais, a remoção de plastificante por lavagem com solvente pode ser aplicada.

Esta consiste em retirar o plastificante do corpo de prova extrudado por lavagem com um solvente no qual ele é solúvel, mas que não ataque os outros componentes da peça. Alguns processos mais críticos podem envolver elevação da pressão ou da temperatura, ou ainda utilização do solvente na fase gasosa.

Basicamente este método requer que apenas o material que se deseja remover seja interaja com o solvente, uma vez que o carvão ativado e o ligante sejam estáveis à sua ação.

Neste caso em particular, PEO é um polímero solúvel em água, mas suas soluções apresentam altíssima viscosidade, mesmo quando diluídas.

É sabido da literatura que a adição de ácidos fortes pode reduzir a viscosidade destas soluções, assim a remoção do plastificante por lavagem com solvente foi realizada utilizando-se soluções aquosas contendo 20% ou 10% de HCl.

Em quatro diferentes condições foi avaliada a remoção do plastificante da estrutura dos corpos de prova:

(a) Amostras cortadas em comprimentos de 25mm e lavadas por solução aquosa 20% de HCl (obtida por diluição com água pura a partir de HCl P.A 37% ALDRICH) através da imersão destas amostras na solução durante 4,5 horas, sem agitação.

(b) Amostras cortadas em comprimentos de 25 mm e lavadas por solução aquosa 20% de HCl (obtida por diluição com água pura a partir de HCl P.A 37% ALDRICH) através da imersão destas amostras na solução durante 4,5 horas, com agitação. Neste sistema amostra permaneceu suspensa na solução por um cabo de PU aproximadamente 20mm acima do agitador.

(c) Amostras cortadas em comprimentos de 25 mm e lavadas por solução aquosa 10% de HCl (obtida por diluição com água pura a partir de HCl P.A 37% ALDRICH) através da imersão destas amostras na solução durante 12 horas, sem agitação.

(d) Amostras cortadas em comprimentos de 50 mm e lavadas por solução aquosa 10% de HCl (obtida por diluição com água pura a partir de HCl P.A 37% ALDRICH) através da imersão destas amostras na solução durante 12 horas, sem agitação.

As variações do sistema – agitação, concentração da solução e comprimento da amostra – permitem avaliar a influência de cada fator na eficiência do processo de solubilização e remoção do PEO da estrutura dos copos de prova.

Após cada um dos processos descritos acima as amostras foram lavadas com água pura, secas e novamente imersas em água pura por 24 horas, para determinar a estabilidade do material após a remoção do plastificante.

4.7 Redução de Hipoclorito

A capacidade das amostras de reduzir HClO – foi determinada por um ensaio dinâmico nos laboratórios da empresa Katadyn AG – financiadora do projeto. A amostra já conectada ao suporte é umedecida por 2 minutos pela passagem de água deionizada através de suas paredes.

Um solução de concentração 2ppm de ClO⁻ é produzida pela adição de quantidade suficiente de NaClO 14-15% (Sigma Aldrich) em um recipiente de aço inox selado de 50l contendo água deionizada. Esta solução é passada pelo sistema de filtração com um fluxo de 50 l/h, durante 30 minutos. A solução filtrada é coletada após 1, 5, 10, 20, 25, e 30 minutos, assim como uma amostra da solução não filtrada é retirada após 35 minutos.

O sistema utilizado para que a amostra filtre a solução de ClO⁻ é representado na Figura 10 e simula a condição de uso final do material produzido. O recipiente selado contendo 50l de solução 2ppm de NaClO é conectado à linha de filtração e a uma fonte de ar comprimido. Por diferença de pressão a solução é forçada a passar pelo sistema de filtração, através da parede do filtro.



Figura 10: Sistema utilizado para o ensaio de redução de hipoclorito.

A amostra coletada é tem sua concentração de ClO^- residual analisada por espectroscopia UV/VIS (UV-Vis Photometer UV-1602).

Este é um método quantitativo para determinação de compostos que apresentam grupos cromóforos. Compostos orgânicos com ligações que apresentam conjugação em alto grau absorvem luz na região do ultravioleta ou visível do espectro eletromagnético. Quando compostos com esta característica de absorção estão presentes na solução parte do feixe luminoso é absorvido pela molécula e o número de fótons detectado será menos do que o número de fotos incidente – gerados pelo equipamento.

A concentração da solução pode ser determinada por absorção UV/VIS pela aplicação e validações da lei de Lambert-Beer, que diz que a absorbância e a concentração de uma solução são proporcionais e se relacionam pela Equação 7, para soluções diluídas.

$$A = -\log(I_0 \div I) = C \times e \times L \text{ Equação 7}$$

Onde:

A é a absorbância;

I_0 é a intensidade inicial do feixe de luz;

I é a intensidade de luz do feixe após sua absorção parcial pela solução;

L é o comprimento do caminho que o feixe percorre dentro da solução;

e é a constante fundamental do composto analisado;

C é a concentração da solução.

Quando a absorbância de uma solução é comparada àquela de uma solução de concentração perfeitamente conhecida do mesmo composto e L permanece constante em ambas as determinações, uma simples manipulação algébrica permite chegar à Equação 8.

$$C = (A \times C_s) \div A_s \text{ Equação 8}$$

Onde:

C_s é a concentração da solução padrão;

A_s é a absorbância da solução padrão;

C é a concentração da solução de interesse;

A é a absorbância da solução de interesse.

Para a determinação da concentração de ions ClO^- o equipamento é calibrado com solução padronizada de KMnO_4 para um comprimento de onda de 552nm, e para todas as amostras, se adiciona os reagentes reveladores de cor *Reagnte-DPD* e *Puffer*. A metodologia deste ensaio pode é apresentada no Anexo 1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Caracterização das matérias- primas

Os resultados obtidos na caracterização das matérias primas explicam o comportamento da pasta e a estabilidade das amostras extrudadas, além de permitir ajuste dos parâmetros do processo e guiar os novos passos na busca de soluções e

melhores resultados.

5.1.1 Carvão Ativado

O resultado obtido na distribuição de tamanho de partícula para as amostras KEC#30-60 e KEC#100-325 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Distribuição de tamanho de partícula para as amostras KEC#30-60 e KEC#100-325.

Distribuição de tamanho	KEC#100-325 d(μm)	KEC#30-60 d(μm)
d ₁₀	34.25	163
d ₂₅	60.2	301
d ₅₀	97.75	408
d ₇₅	137	519
d ₉₀	177.5	632

A curva cumulativa das distribuições pode ser observada na Figura 11.

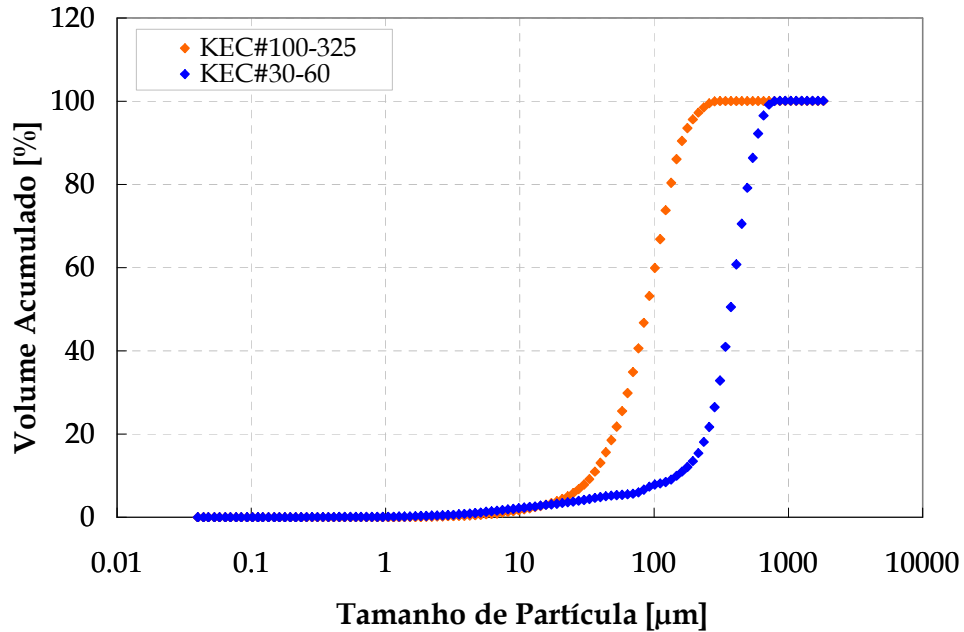


Figura 11: Curva cumulativa das Distribuições de tamanho de partícula para as amostras KEC#30-60 e KEC#100-325

Os resultados mostram que a diferença entre o tamanho de partícula dos dois materiais é de aproximadamente cinco vezes.

O aspecto das partículas de KEC#30-60 e KEC#100-325 pode ser observado na Figura 12.

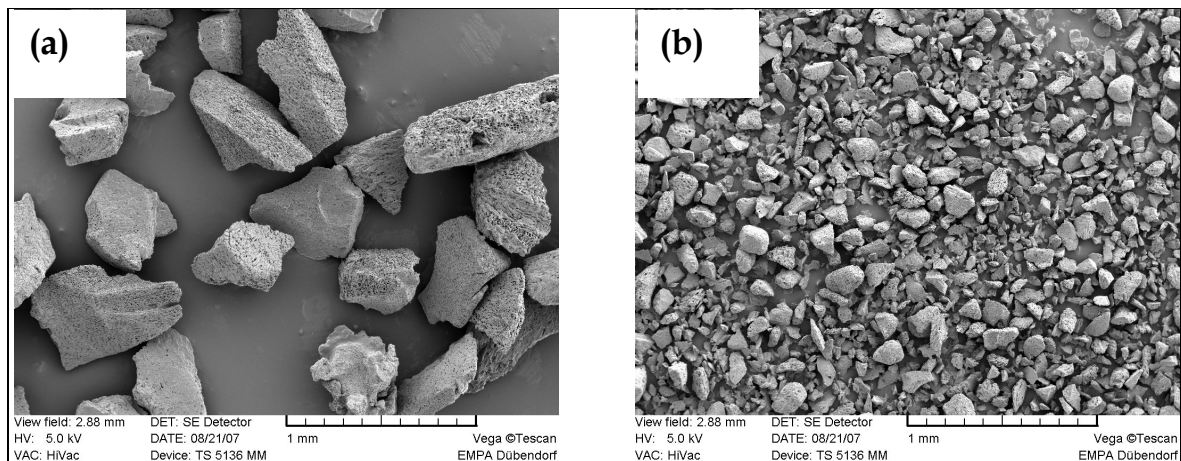


Figura 12: Imagem de MEV para (a) KEC#30-60 e (b)KEC#100-325

O ensaio de estático de redução de ClO⁻ foi realizado para KEC#30-60 submetido a quatro condições: (a) material diretamente fornecido pelo fabricante; (b) material aquecido sobre uma placa de vidro; (c) material aquecido sobre uma camada de ALKOX[®]E75 em pó; (d) material aquecido sobre uma camada de ALKOX[®]E300 em pó. Para as condições (b), (c) e (d) o material foi submetido durante 60 horas 220°C, com a pressão interna da câmara de aquecimento mantida entre 0.13-0.2bar. Os resultados de redução de ClO⁻ nestas condições são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Redução de ClO⁻ apresentada pelo KEC#30-60

Condição	Redução de [ClO ⁻] (%)
a	80.6
b	81.0
c	80.6
d	81.8

Os resultados apresentados na Tabela 5.2 indicam que o tratamento térmico ou a o contato com os produtos de decomposição do PEO - independentemente da faixa de pesos moleculares - altera a capacidade de redução de ClO⁻ apresentada pelo KEC#30-60.

5.1.2 Ligantes

A Figura 13 apresenta o comportamento reológico das suspensões TUBICOAT[®] para concentrações de 40wt%.

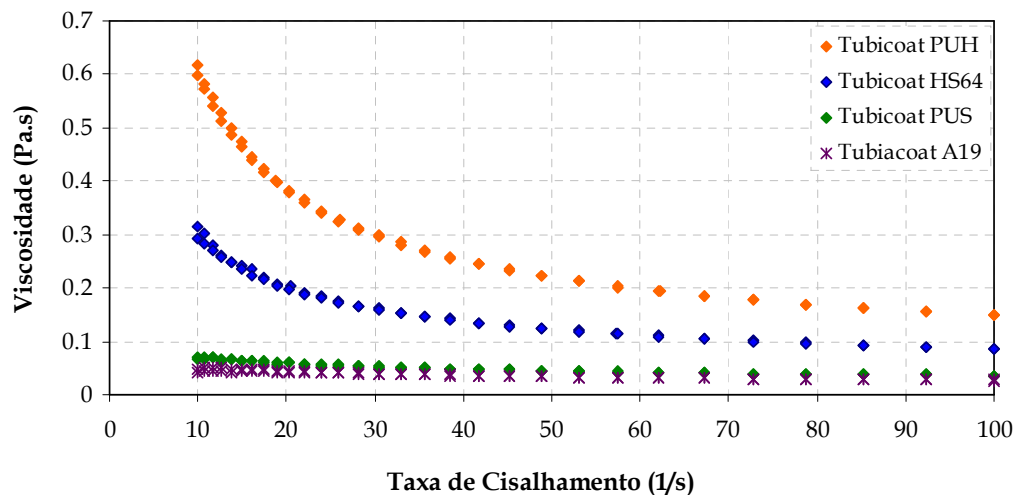


Figura 13: Comportamento reológico das suspensões TUBICOAT® – para concentrações de 40wt% – sob taxa de cisalhamento variável.

Pelas curvas apresentadas na Figura 13 pode-se observar que os materiais rígidos – a TUBICOAT®PUH e TUBICOAT®HS64 – apresentam viscosidades mais altas do que os materiais flexíveis – TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®A19.

Assim, a suspensão mais viscosa é a TUBICOAT®PUH, seguida por TUBICOAT®HS64, e depois TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®A19 – que com o aumento da taxa de cisalhamento deixam de apresentar diferenças de viscosidade.

Todos os materiais apresentam redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

As suspensões de polímeros flexíveis apresentam comportamento aproximadamente Newtoniano.

A Figura 14 mostra as curvas de TG para TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®PUH.

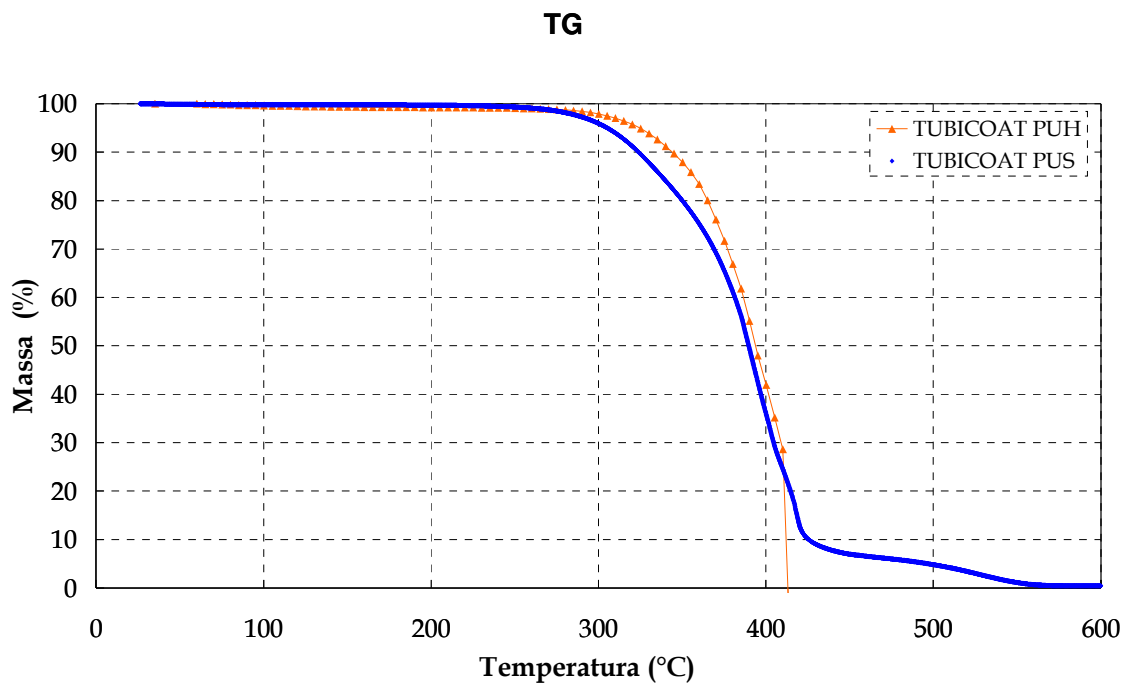


Figura 14: Resultado da análise termogravimétrica de TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®PUH

O resultado da TG para os filmes curados de TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®PUH mostra que, para ambos os materiais, perdas de massa apreciáveis começam a ser observadas em temperaturas próximas de 300°C.

Ainda assim, o processo de remoção do plastificante por decomposição térmica é realizado sob vácuo – pressões em torno de 0.2bar – podendo alterar a temperatura de início da decomposição térmica dos materiais.

O resultado da análise de distribuição de tamanho de partícula para as dispersões TUBICOAT®PUH, TUBICOAT®PUS, TUBICOAT®A19 e TUBICOAT®HS64 é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Distribuição de tamanho de partícula para as dispersões TUBICOAT®PUH, TUBICOAT®PUS, TUBICOAT®A19 e TUBICOAT®HS64

Distribuição de tamanho de partícula	TUBICOAT® PUH d (μm)	TUBICOAT® PUS d (μm)	TUBICOAT® A19 d (μm)	TUBICOAT® HS64 d (μm)
d ₁₀	0.12	0.11	0.13	0.11
d ₂₅	0.15	0.14	0.15	0.12
d ₅₀	0.18	0.17	0.16	0.14
d ₇₅	0.20	0.21	0.18	0.15
d ₉₀	0.24	0.25	0.20	0.17

A curva cumulativa destas distribuições é apresentada pela Figura 15.

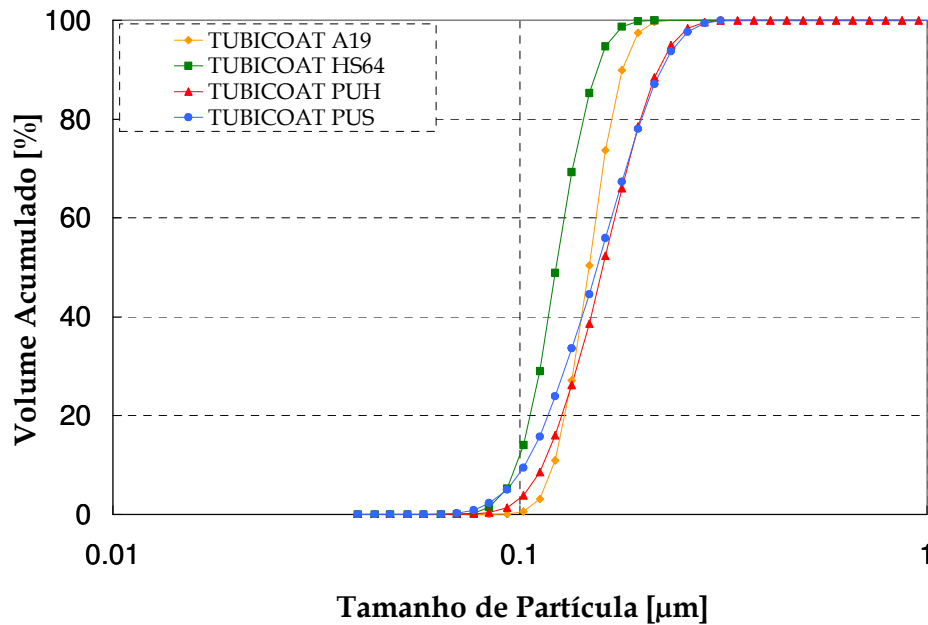


Figura 15: Distribuição de tamanho de partícula para as dispersões TUBICOAT®.

As diferenças observadas entre os materiais são muito pequenas – a

diferença entre os d_{50} das suspensões não ultrapassa $0,04\mu\text{m}$. De qualquer forma, o valor de d_{50} para todas as suspensões é mais 500 vezes menor do que o valor de d_{50} para KEC#100-325, e mais de 2000 vezes menor que o valor de d_{50} para o KEC#30-60.

5.1.3 Polióxido de Etileno

A Figura 16 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para os plastificantes utilizados.

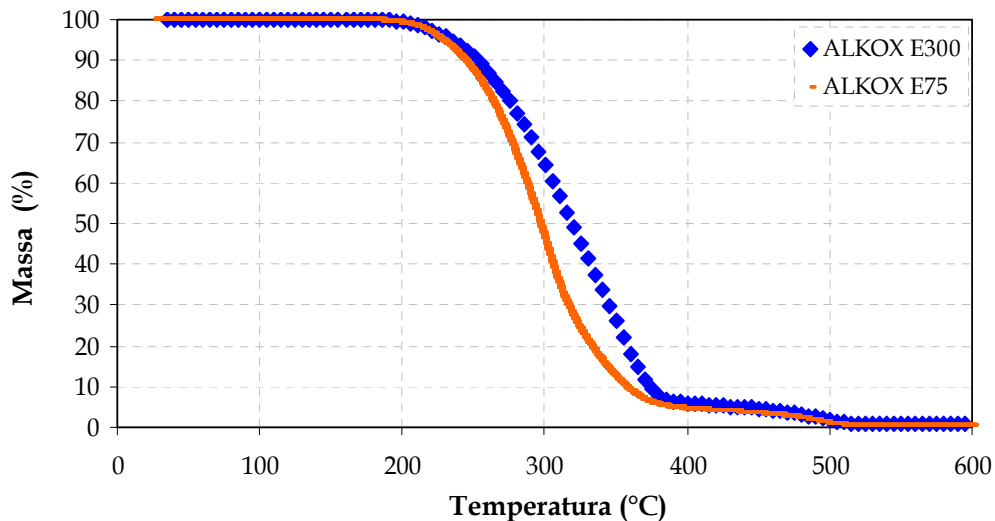


Figura 16: Análise termogravimétrica para ALKOX®E75 e ALKOX®E300.

O resultado de TG para os plastificantes - ALKOX®E75 e ALKOX®E300 - mostra que perdas de massa apreciáveis já podem ser observadas já para temperaturas logo acima de 200°C , ainda que maiores perdas sejam apresentadas em temperaturas mais próximas de 300°C . Ambos os materiais poderiam ser facilmente removidos do sistema com a utilização de temperaturas pouco acima de 270°C , mas nesta faixa a estabilidade do agente de estruturação começa a ficar comprometida. Para compensar a baixa taxa de perda de massa do plastificante na temperatura

escolhida para seu teste de remoção, o tempo de ensaio foi elevado para 20 horas ou 60 horas.

5.2. Pressões Durante o Processo de Extrusão

A pressão medida durante o processo de extrusão pode ser utilizado como um indicador da homogeneidade da massa e da compactação do produto final. Também permite comparar a influência dos materiais escolhidos na confecção da mistura sobre o comportamento reológico da massa durante a extrusão.

A Figura 17 mostra as pressões apresentadas durante a extrusão de algumas composições, utilizando ALKOX®E75 como plastificante.

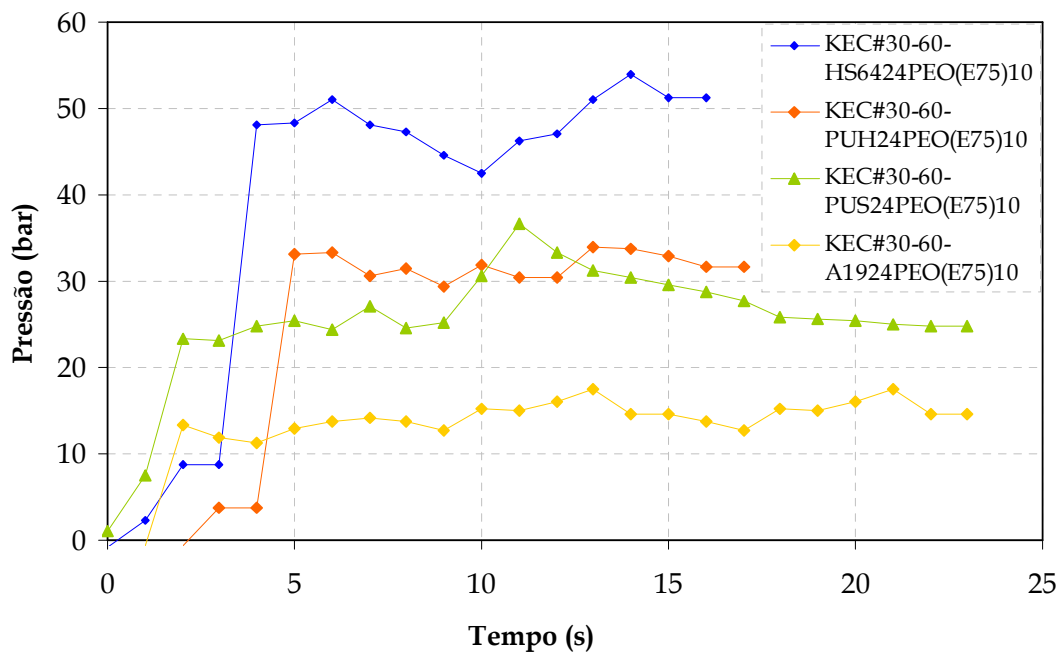


Figura 17: Pressões apresentadas durante a extrusão de composições utilizando ALKOX®E75 como plastificante

Como pode ser observada pelas curvas na Figura 17, a pressão durante o processo de extrusão apresenta flutuações, indicando que a mistura não é

homogênea e possui altas concentrações de plastificante em alguns pontos - menores pressões - e baixas concentrações de plastificante em outros - onde a pressão aumenta.

Estas curvas também mostram que - independente da flutuação - as maiores pressões são apresentadas pelas formulações contendo poliacrilato (KEC#30-60-HS6424PEO(E75)10) e poliuretano (KEC#30-60-PUH24PEO(E75)10) rígidos, quando comparadas àquelas contendo poliuretano (KEC#30-60-PUS24PEO(E75)10) e poliacrilato (KEC#30-60-A1924PEO(E75)10) flexíveis, indicando que a viscosidade da suspensão do agente de estruturação influencia no comportamento reológico destas misturas durante a extrusão.

A Figura 18 mostra as pressões apresentadas durante a extrusão das formulações que utilizaram ALKOX[®]E300 como plastificante.

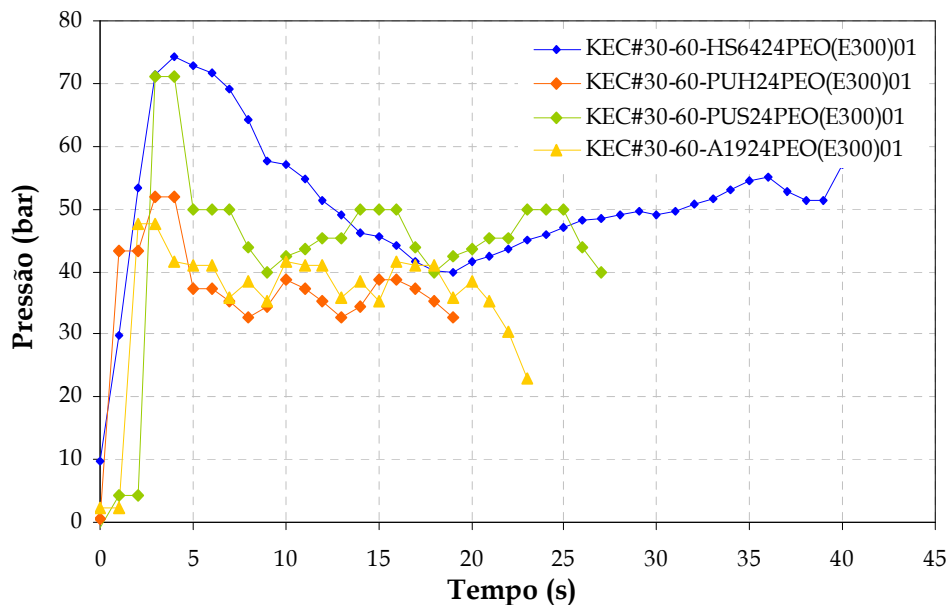


Figura 18: Pressões apresentadas durante a extrusão de formulações que utilizaram ALKOX[®]E300 como plastificante.

Pode-se observar pelas curvas da Figura 18 que a variação das pressões apresentadas por estas formulações durante a extrusão é ainda mais significativa do que as apresentadas na Figura 17. Isto indica que as massas que utilizam ALKOX[®]E300 como

plastificante são ainda menos homogêneas.

Ainda, as pressões apresentadas por todas as formulações analisadas na Figura 18 são da mesma ordem, indicando o comportamento reológico destas pastas é predominantemente regido pelo plastificante, reduzindo a contribuição do ligante neste caso.

A Figura 19 apresenta curvas comparativas entre a pressão apresentada pelas misturas contendo TUBICOAT®A19 e TUBICOAT®PUS como agentes de estruturação, para ALKOX®E75 ou ALKOX®E300 como plastificantes.

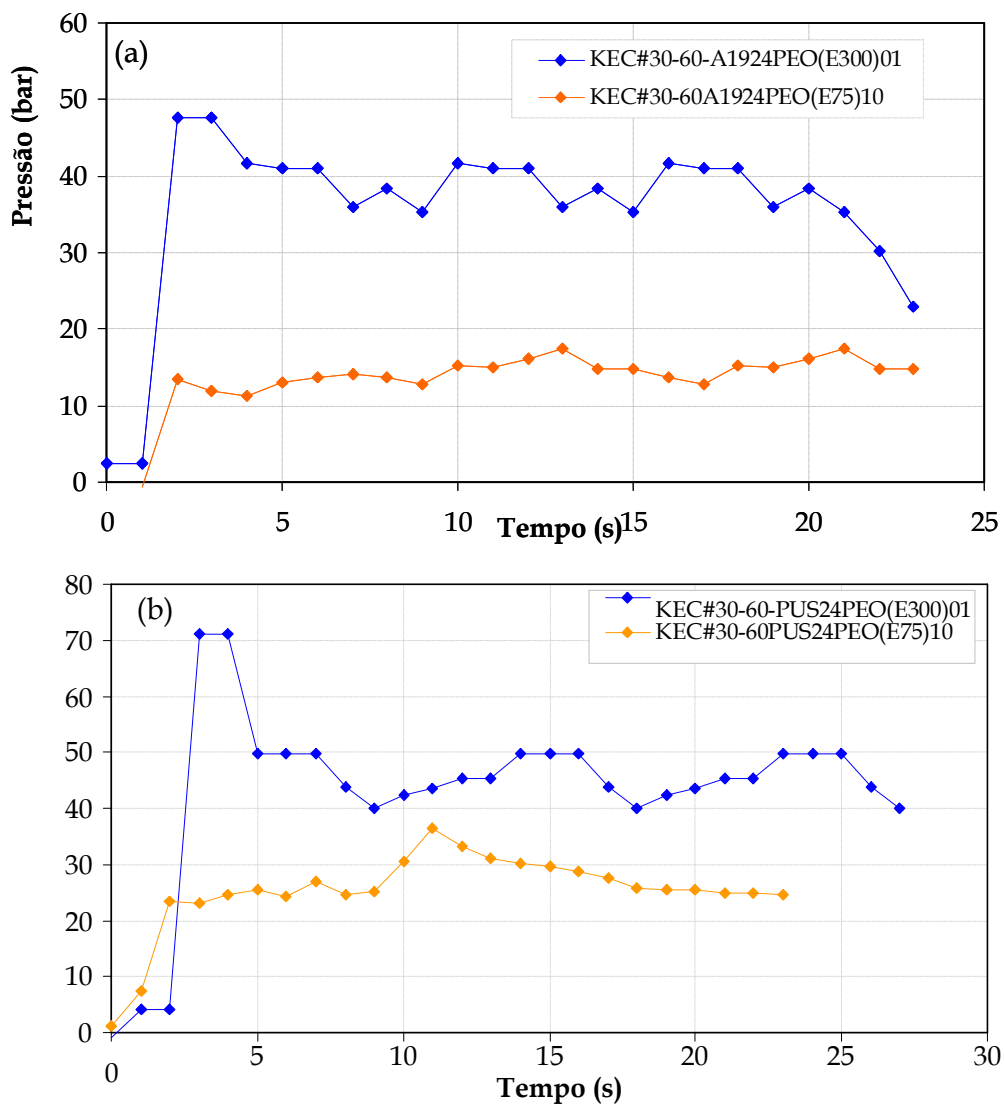


Figura 19: Comparação entre as pressões apresentadas na extrusão de misturas com ligantes flexíveis.

A Figura 20 apresenta o comportamento durante a extrusão de misturas contendo TUBICOAT®HS64 e TUBICOAT®PUH como agentes de estruturação.

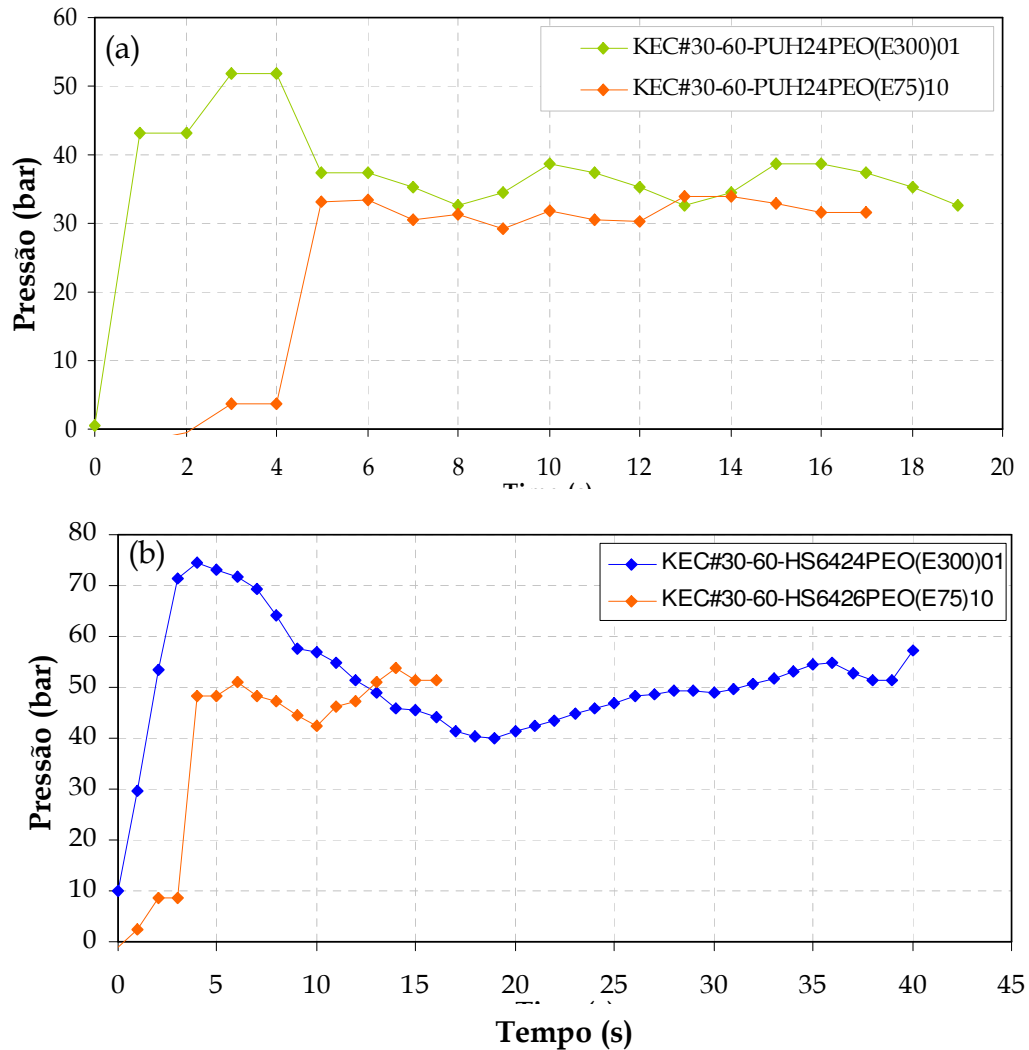


Figura 20: Pressões apresentadas na extrusão de misturas contendo ligantes rígidos.

A tendência de menores pressões apresentadas por misturas contendo o plastificante de menor peso molecular é claramente observada para aquelas realizadas com ligantes flexíveis.

Para altos teores de ligantes rígidos a variação da pressão medida entre poliuretano e poliacrilato indica alguma influência do agente de estruturação na

pressão da massa durante sua conformação por extrusão.

5.3 Sistema Polimérico

5.3.1. Comportamento do Plastificante Dissolvido

As variações de viscosidade relativa entre as soluções de ALKOX®E75 1% na presença de 1mol.l^{-1} de FeCl_3 (solução 1), 1mol.l^{-1} de Fe_2SO_4 (solução 2), 1mol.l^{-1} de H_2SO_4 (solução 3) e 1mol.l^{-1} de HCl (solução 4), a temperatura ambiente foi estimada pelo tempo que 1,5ml de solução leva para gotejar até esvaziar o sistema descrito na Figure 4.3.

O tempo decorrido no gotejamento destas soluções foi comparado com o necessário para que o mesmo volume de solução ALKOX®E75 1% esvazie o mesmo sistema. A Solução 4 apresentou o menor tempo para o esvaziamento do sistema (33 segundos) seguido pela Solução 3 (40 segundos). As Soluções 1 e 2 apresentaram alguns segundos de diferença para a solução de ALKOX®E75 1% sem aditivos (115, 111 e 129 segundos, respectivamente).

5.3.2. Estabilidade do Sistema de plastificante sob Ação do Solvente

Aparentemente os filmes de poliuretano formados pela suspensão TUBICOAT®PUS não são atacados pela solução ácida de HCl , mesmo em altas concentrações. Isto pôde ser observado pela permanência de um filme contínuo de coloração igual à coloração inicial, e perda de massa da ordem da massa de plastificante adicionada ao sistema.

A condição crítica contendo apenas 5% de ligante é a única que apresenta discontinuidades no filme final. Mesmo nesta condição a massa perdida no processo se equivale à massa de plastificante adicionado, indicando que o poliuretano não foi atacado pela solução.

5.3.3. Estabilidade do ligante após extração do plastificante por aquecimento

Os filmes obtidos a partir das dispersões de poliuretanos e poliacrilatos apresentaram alterações após permanecer por 20 horas a 220°C sob pressões de 0,13-0,20bar.

Os filmes não aquecidos são incolores - TUBICOAT®PUS e TUBICOAT®PUH - ou brancos - TUBICOAT®HS64 e TUBICOAT®A19. Além disto, são todos parcialmente maleáveis. Após o período de aquecimento a coloração dos filmes é alterada para marrom escuro ou preto, o que indica a ocorrência de processos de carbonização. Também se observa que o material ficou colado no suporte utilizado para o aquecimento, indicando fusão - parcial ou total - durante o ensaio. A aparência dos filmes após o tratamento térmico pode ser observada na Figura 21.

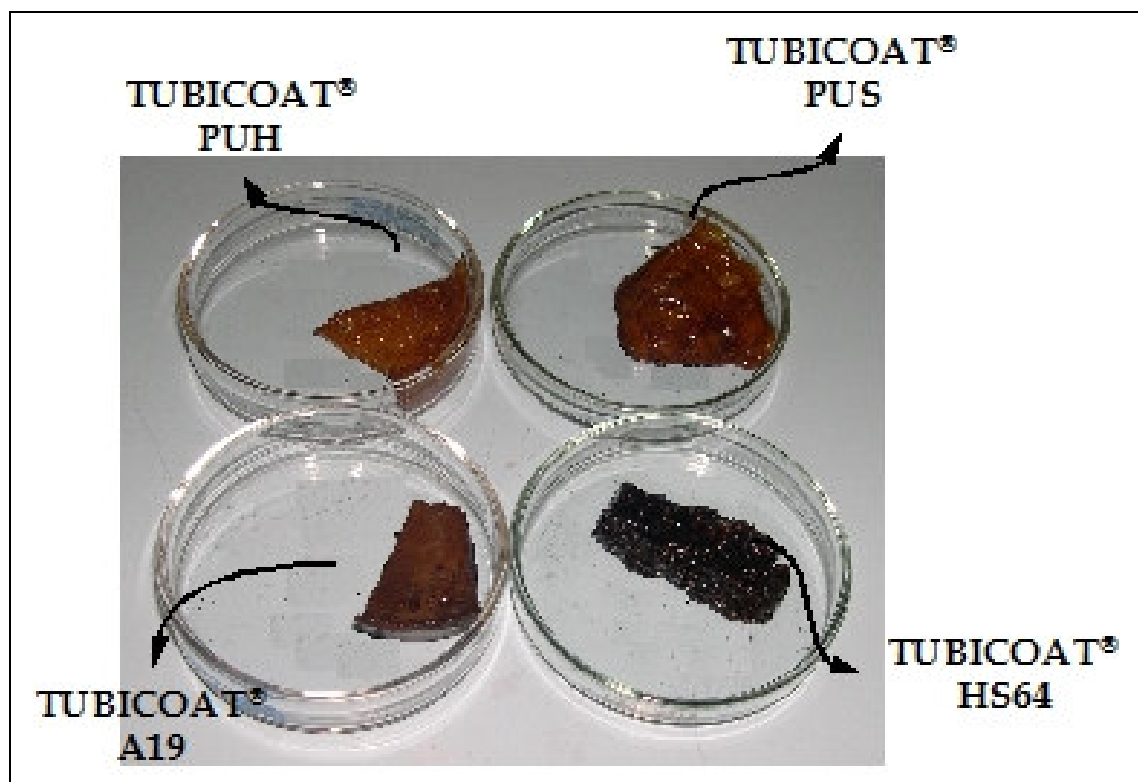


Figura 21: Aparência dos filmes após 20 horas a 220°C sob vácuo.

5.4. Remoção do Plastificante

5.4.1 Remoção Térmica do Plastificante

Diversas amostras produzidas foram submetidas a um tratamento térmico – em triplicata – durante 20 horas a aquecimento a 220°C sob pressões de 0,13-0,2 bar.

A Tabela 6 apresenta a perda de massa para as amostras selecionadas para o ensaio de redução de ClO_2^- , seus pesos iniciais (W_i) e finais (W_f), suas densidades iniciais (ρ_i) e finais (ρ_f) calculadas e a perda de peso (ΔW) apresentada pelas amostras.

Para as amostras extrudadas utilizando ALKOX®E75 como plastificante a perda de massa foi muito menor que a esperada, uma vez que o teor adicionado de plastificante era de 10%. Aquelas formuladas com ALKOX®E300 como plastificante apresentaram perdas de massa mais próximas ao teor de plastificante adicionado – 1% – chegando a ultrapassar esta quantidade. Isto indica que outro material além do plastificante está sofrendo decomposição durante o processo.

Como pode ser observado todas as amostras apresentam perda de massa apreciável e densidade sendo reduzida, indicando que o material ficou mais poroso e que a temperatura de 220°C é suficiente para a remoção de massa das amostras.

A Tabela 7 apresenta a perda de massa para as amostras selecionadas para o ensaio de redução de ClO_2^- , seus pesos iniciais (W_i) e finais (W_f), suas densidades iniciais (ρ_i) e finais (ρ_f) calculadas e a perda de peso (ΔW) apresentada pelas amostras submetidas a 60 horas de aquecimento a 220°C sob pressões de 0,13-0,2bar.

O aumento do tempo de remoção térmica do plastificante apresentada pelas amostras aumentou, e a densidade das amostras diminuiu inda mais com o aumento do tempo de tratamento térmico. Ainda assim, as amostras extrudadas com ALKOX®E75 como plastificante não apresentaram perda de massa sequer próxima à quantidade de plastificante adicionado à mistura.

Algumas das amostras extrudadas utilizando ALKOX®E300 como

plastificante apresentaram perda de massa acima da quantidade de plastificante adicionado ao sistema - 1% - indicando que o agente de estruturação ou o carvão ativado estão, também, sendo decompostos.

Tabela 6: Perda de massa e densidade calculada antes e depois do aquecimento durante 20 horas das amostras citadas.

Amostra	W_i (g)	ρ_i (g/cm ³)	W_f (g)	ρ_f (g/cm ³)	ΔW (%)
KEC#30-60-PU24CEL0PEO(E75)10	33.95	0.79	33.3	0.77	2.062
KEC#30-60-PU24CEL0PEO(E300)01	38.08	0.83	37.6	0.82	1.287
KEC#30-60-HS6424CEL0PEO(E75)10	31.16	0.74	30.6	0.72	1.829
KEC#30-60-A1924CEL0PEO(E75)10	39.15	0.80	37.9	0.78	3.116
KEC#30-60-HS6424CEL0PEO(E300)01	32.82	0.76	32.4	0.75	1.341
KEC#30-60-A1924CEL0PEO(E300)01	35.45	0.81	34.2	0.79	3.413
KEC#30-60-PUH24CEL0PEO(E75)10	35.26	0.84	34.7	0.83	1.617
KEC#30-60PUH24CEL0PEO(E300)01	35.41	0.83	34.8	0.82	1.666
KEC#200-325-PU24CEL0PEO(E75)10	34.97	0.80	33.6	0.77	3.918
KEC#200-325-PU24CEL0PEO(E300)01	39.3	0.89	39	0.88	0.814
KEC#100-325-A1924CEL0PEO(E75)10	36.6	0.86	35.4	0.83	3.197
KEC#100-325-A1924CEL0PEO(E300)01	38.34	0.87	37.4	0.85	2.530
KEC3100-325PUS24PEOX(E75)05	34.7	0.81	34.1	0.80	1.873

Tabela 7: Perda de massa e densidade calculada antes e depois do aquecimento durante 60 horas das amostras citadas.

Amostra	W_i (g)	ρ_i (g/cm ³)	W_f (g)	ρ_f (g/cm ³)	ΔW (%)
KEC#30-60-PU24CEL0PEO(E75)10	33.75	0.78	32.35	0.75	4.148
KEC#30-60-PU24CEL0PEO(E300)01	34.71	0.79	34.22	0.78	1.412
KEC#30-60-HS6424CEL0PEO(E75)10	31.93	0.75	31.35	0.74	1.82
KEC#30-60-A1924CEL0PEO(E75)10	37.39	0.82	36.2	0.79	3.18
KEC#30-60-HS6424CEL0PEO(E300)01	33.58	0.77	33.31	0.76	0.80
KEC#30-60-A1924CEL0PEO(E300)01	31.65	0.82	30.61	0.79	3.286
KEC#30-60-PUH24CEL0PEO(E75)10	38.27	0.84	36.72	0.81	4.050
KEC#30-60PUH24CEL0PEO(E300)01	37.13	0.83	36.26	0.81	2.343
KEC#200-325-PU24CEL0PEO(E75)10	33.68	0.82	32.27	0.79	4.186
KEC#200-325-PU24CEL0PEO(E300)01	40.27	0.89	39.7	0.88	1.415
KEC#100-325-A1924CEL0PEO(E75)10	37.68	0.86	36.65	0.84	2.734
KEC#100-325-A1924CEL0PEO(E300)01	38.30	0.89	36.96	0.85	3.499
KEC3100-325PUS24PEOX(E75)05	34.99	0.81	34.13	0.79	2.458

5.4.2 Remoção do Plastificante por Lavagem com Solvente

Nenhuma das amostras tratadas por lavagem com solvente para remoção do plastificante apresentou resistência mecânica suficiente para ter sua capacidade de redução de ClO⁻ determinada.

As amostras submetidas à lavagem por solvente para a remoção de plastificante foram extrudadas com TUBICOAT®PUS ou TUBICOAT®HS64 como agentes de ligação utilizando diferentes quantidades de ALKOX®E75 ou ALKOX®E300 como plastificante. A imagem final dos sistemas após o ensaio pode ser observada na Figura 22.

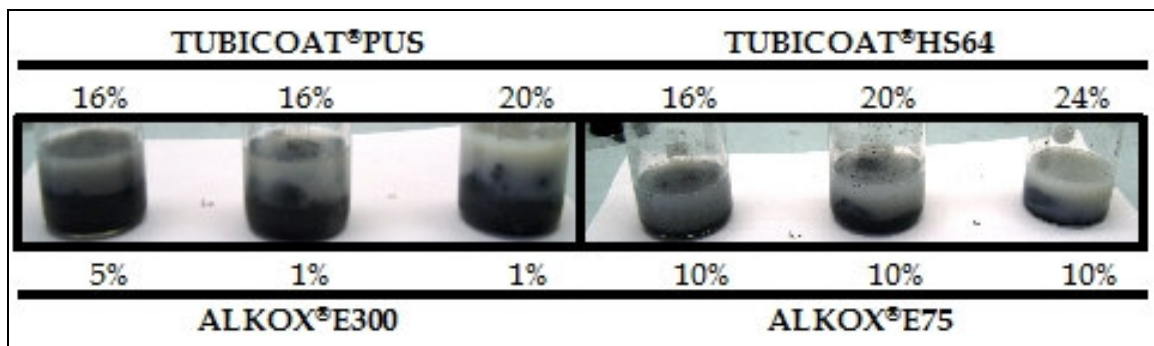


Figura 22: Comportamento das amostras após remoção do plastificante. Após lavagem com solvente, para a solução 10% de HCl.

Como pode-se observar pela Figura 22, as amostras não permitem a remoção do plastificante por lavagem com solvente. A coloração branca apresentada pela fase líquida do sistema indica a presença do agente de estruturação novamente em suspensão, mostrando.

5.4.3 Estabilidade das Amostras Após a Remoção Térmica do Plastificante

Neste caso em particular o termo estabilidade pode ser entendido como permanência de forma e dimensões e resistência mecânica suficiente para que a amostra suporte as próximas etapas de ensaios e análises. A estabilidade após a remoção térmica do plastificante foi a característica que determinou a seleção das amostras para o ensaio da capacidade de redução de ClO⁻. Os resultados de estabilidade são apresentados na Tabela 5.5 e sempre para as amostras contendo

“mass=24”.

Tabela 8: Estabilidade das amostras após a remoção térmica do plastificante

Amostra	Estabilidade	Estabilidade
	220°C/20h	220°C/60h
KEC#30-60-PUS12PEO(E75)10	Sim	Não
KEC#30-60-PUS16PEO(E75)10	Sim	Não
KEC#30-60-PUS20PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-PUS24PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-PUH12PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-PUH16PEO(E75)10	Sim	Não
KEC#30-60-PUH20PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-PUH24PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-A1912PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-A1916PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-A1920PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-A1924PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-HS6412PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-HS6424PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#30-60-PUS16PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-PUS20PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-PUS24PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-PUH16PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-PUH20PEO(E300)01	Sim	Não
KEC#30-60-PUH24PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-A1916PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-A1920PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-A1924PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-HS6416PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#30-60-HS6420PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#100-325-PUS24PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#100-325-A1924PEO(E75)10	Sim	Sim
KEC#100-325-A1924PEO(E300)01	Sim	Sim
KEC#100-325-PUS24PEO(E75)05	Sim	Sim

5.5. Redução de Hipoclorito

A capacidade de redução de ClO^- apresentada pelas amostras foi determinada para todas aquelas que tinham estabilidade suficiente para serem coladas ao suporte após a remoção térmica do plastificante.

A Figura 23 mostra a redução de ClO^- apresentada por algumas amostras extrudadas com ALKOX[®]E75 como plastificante.

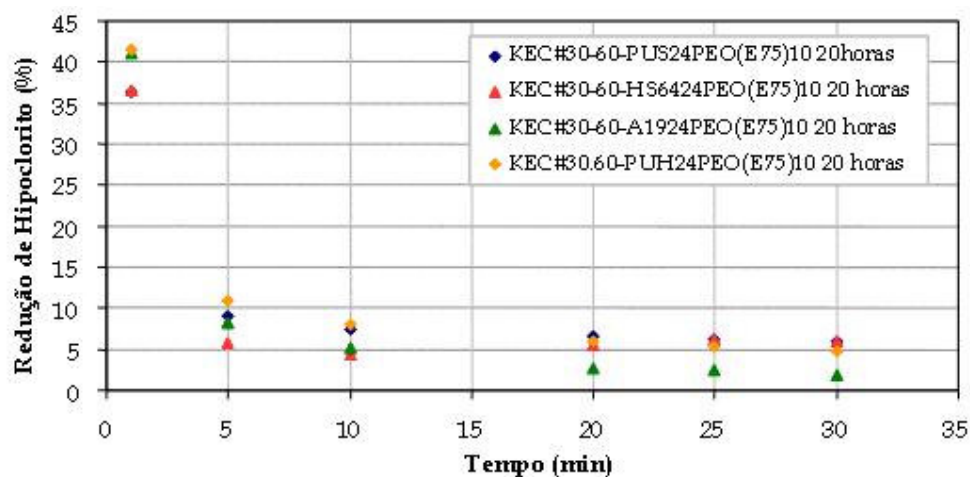


Figura 23: Redução de ClO^- apresentada pelas amostras extrudadas com KEC#30-60 e ALKOX[®]E75 como plastificante.

A Figura 24 mostra a redução de ClO^- apresentada pelas amostras extrudadas com ALKOX[®]E300 como plastificante.

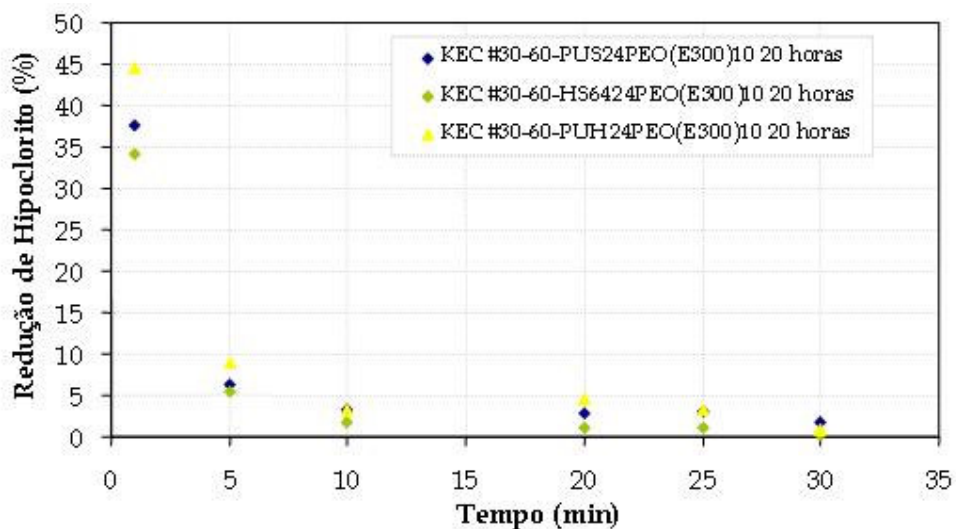


Figura 24: Redução de ClO^- apresentada pelas amostras extrudadas com KEC#30-60 e utilizando ALKOX®E300 como plastificante.

Como pode ser observado, a redução de ClO^- não é significativa, independente do agente de ligação ou do plastificante utilizado na mistura.

O primeiro ponto aparenta uma alta redução da concentração de ClO^- , para todas as amostras, no entanto este ponto nada mais é do que a diluição da solução contaminada pela água limpa presente nas paredes do filtro – residual da passagem de água pura para molhar a amostra.

A Figura 25 mostra a redução de ClO^- apresentada pela amostra KEC#30-60-A1924PEO(E75)10 tratada termicamente por 20 e 60 horas.

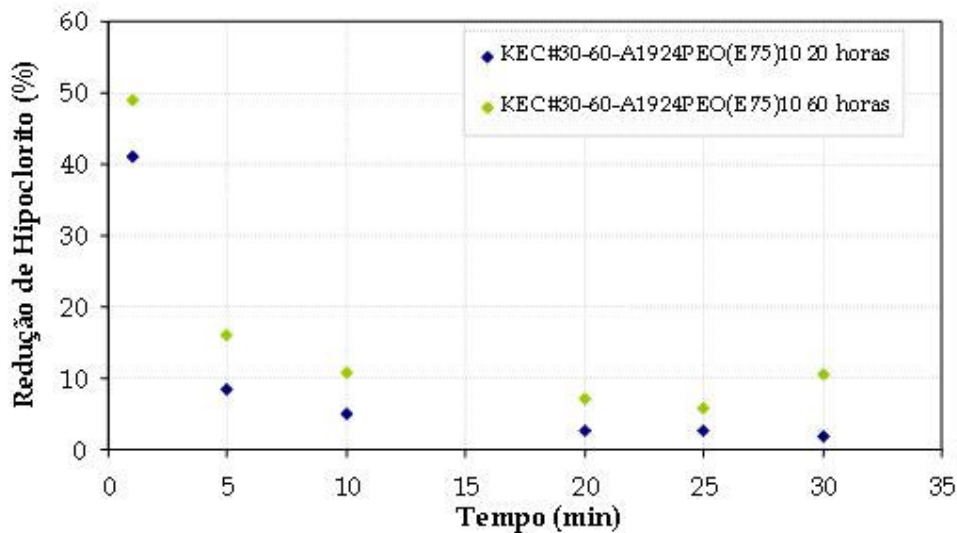


Figura 25: Diferença entre a redução de ClO^- apresentada pela amostra KEC#30-60-A1924PEO(E75)10 quando submetida por diferentes tempos - 20 e 60 horas - a tratamento térmico.

O aumento do tempo de tratamento térmico aumenta levemente a redução de ClO^- . De qualquer forma este comportamento não é linear, como mostra a Figura 26.

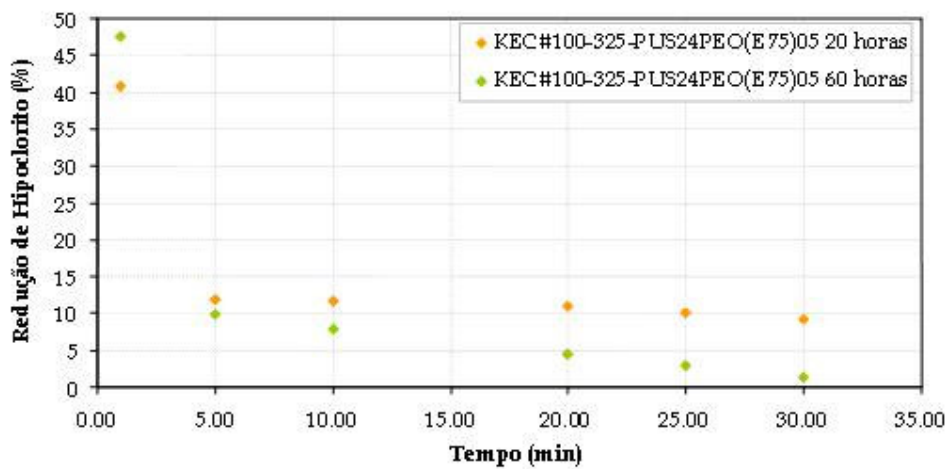


Figura 26: Redução de ClO^- apresentada pela amostra KEC#100-325-PUS24PEO(E75)05 após 20 e 60 horas de tratamento térmico.

A Figura 26 mostra que a redução de ClO^- não aumenta com o aumento do

tempo de aquecimento.

Durante o ensaio de redução de ClO^- a pressão necessária para estabilizar o fluxo da solução no sistema como 50l/hora foi muito baixa – abaixo de 0.8 bar – indicando que a estrutura da amostra não oferece qualquer resistência para a passagem do fluido. Como fluidos sempre se movem por caminhos preferenciais, as chances de a solução estar passando pelos poros do carvão ativado são baixas.

Por outro lado algumas amostras exigem aumento da pressão ao longo do tempo, chegando algumas vezes a extrapolar a capacidade de pressurização da linha (4bar) ou romper a parede da amostra sem que se observe apreciável redução de ClO^- . O aumento da pressão ao longo do tempo de contato com água reforça a idéia de haver plastificante residual na amostra, e permite intuir que ele está se solubilizando na solução, obstruindo a passagem desta pelo filtro.

A Figura 27 mostra a comparação entre as reduções de ClO^- apresentadas para as amostras utilizando KEC #30-60 ou KEC#100-325, para o mesmo sistema agente de estabilização/plastificante, após um tratamento térmico de 20 ou 60 horas.

A curva para a redução de ClO^- da amostra KEC#100-325 A1924PEO(E75)10 submetida ao tratamento térmico de remoção do plastificante por 60 horas tem sua última amostra coletada aos 20 minutos de ensaio, porque a partir de então a pressão exigida pelo sistema para manter um fluxo constante de 50l/hora excedia o limite de 4 bar.

O mesmo aumento de pressão foi observado para diversas amostras contendo ALKOX®E300 ou LKOX®E75 como plastificantes, e submetidas a 60 horas de aquecimento.

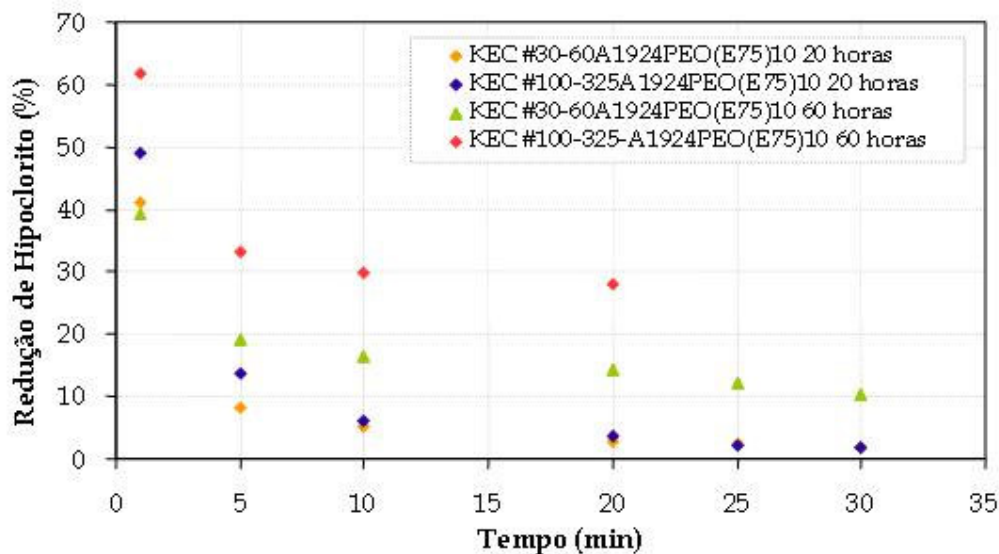


Figura 27: Redução de hipoclorito apresentada pelas amostras KEC#30-60A1924PEO(E75)10 e KEC#100-325A1924PEO(E300)01 para as condições de 20 ou 60 horas de tratamento térmico.

A amostra KEC#30-60-HS6424PEO(E300)01, apresentou aumento da pressão necessária à manutenção do fluxo para a mesma amostra em ensaios seguidos. Sempre que a amostra era seca, o início do próximo teste de redução de ClO₂- apresentava baixas pressões de manutenção, e esta pressão ia sempre aumentando ao longo do ensaio, indicando estar certa a hipótese de solubilização do plastificante.

O aparecimento de problemas com a solubilidade do plastificante durante a passagem da solução para as amostras aquecidas por 60 horas - e não 20, quando deveria haver mais deste material na amostra - pode ser entendido pelo estado de decomposição do material na amostra. Após 60 horas de aquecimento é de se esperar que as cadeias do PEO estejam mais abaladas fracionadas que após 20 horas de aquecimento, facilitando sua solubilização na água passando pela amostra.

As amostras KEC#30-60-A1924PEO(E300)01, KEC#100-325-A1924PEO(E300)01 e KEC#100-325-PUS24PEO(E300)01 submetidas a aquecimento por 20 e por 60 horas não permitiram determinação de sua capacidade de redução de ClO₂- pois a pressão de 4bar não foi suficiente para iniciar a passagem de fluxo de solução pelo sistema. Isto indica que a estrutura de poros destas amostras não foi desenvolvida durante o processo de remoção do plastificante por aquecimento.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na parte experimental deste trabalho, podem-se inferir as seguintes conclusões:

-Os sistemas de extrusão, como investigados, mostraram-se inadequados à produção de filtros de carvão ativado.

-A etapa de mistura para a obtenção dos corpos-de-prova é inadequado, sendo obtidas massas com homogeneidade insuficiente a um processo adequado de extrusão.

-A estabilidade dimensional das amostras é mantida após a extrusão.

-Quanto ao processo de remoção do plastificante, ainda que filmes de poliuretano sejam estáveis a soluções concentradas de ácido clorídrico, as amostras extrudadas não são passíveis de serem submetidas a processos de remoção do plastificante por lavagem com solvente. Da mesma forma a temperatura utilizada na remoção do plastificante por decomposição térmica deteriora a estrutura de todos os ligantes testados.

-Ainda, a perda de massa de amostras contendo ALKOX[®]E75 como plastificante nem se aproxima da esperada, confirmando a incapacidade do tratamento térmico de remover o plastificante da estrutura do material. Já as amostras extrudadas com ALKOX[®]E300 como plastificante, mesmo apresentando perda de massa da ordem do teor de plastificante adicionado, apresentam aumento contínuo da pressão com o aumento do tempo de passagem de fluxo de água por sua estrutura, indicando a permanência de material solúvel em água e de alta viscosidade, obstruindo os poros do filtro obtido.

-Os produtos da decomposição térmica do plastificante não parecem deteriorar a superfície do carvão ativado.

-A redução do tamanho de grão do carvão ativado utilizado proporciona melhores resultados de redução de hipoclorito pelo filtro obtido.

-A redução do teor de plastificante permite a obtenção de melhores resultados de redução de cloro, mas o uso de um plastificante de alta massa molecular interfere negativamente em sua remoção.

-A redução do tamanho de partícula do carvão ativado permite a obtenção de melhores resultados de redução de cloro, mas exige revisão do teor mínimo de ligante adicionado para que o material final apresente resistência mecânica suficiente.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Foram ensaiadas amostras contendo bentonita como plastificante para formulações contendo KEC#30-60 e PU como agente de estruturação. Neste caso, como o plastificante é mineral o processo de remoção de plastificante não é considerado. Estas amostras exigiram maiores teores de PU na mistura e os resultados de redução de ClO^- foram superiores aos melhores resultados obtidos para plastificantes orgânicos.

A redução do tamanho de particular do carvão ativado para #100-325 aumentou a redução de ClO^- em media em três vezes - com relação às mesmas formulações utilizando KEC#30-60 - sem aumento da dificuldade de processamento do material, qualquer mudança no sistema de plastificantes e tratamento térmico.

Uma possibilidade que surge destas considerações é uma formulação contendo KEC#100-325 com argila como plastificante.

O ponto principal que dificulta o uso de argilas é sua estabilização - anulação da absorção de água - que ocorre por aquecimento, o que já se sabe danifica o agente de ligação utilizado.²⁵

De qualquer maneira pode-se perceber que o processo de extrusão utilizando KEC#100-325 e 1% peso de ALKOX®E300 como plastificante exige alteração do tratamento térmico, mas apresenta resultados de redução de ClO^- mais promissores do que aqueles apresentados pelas amostras extrudadas com ALKOX®E75 como plastificante.

Uma vez que a etapa mais crítica deste processo é a compactação do material e a remoção do plastificante, um processamento que permita maiores pressões e exija menor fluidez da massa pode apresentar melhores resultados, como injeção, utilizando plastificantes mais facilmente degradáveis - como celulose, por exemplo.

Referências Bibliográficas

- 1 United States Environmental Protection Agency (US/EPA) - Drinking Water and Health: what you need to know! - Overview of potential contaminants in drinking water and related health effects (EPA-816-K-99-001) - EUA Government/ Office of Water - Washington DC - (1999);
- 2 Maria Bernadete de Paula Eduardo - Vigilância epidemiológica das doenças transmitidas por água e alimentos; Investigação de surtos - Normas e Instruções - CVE/SP (2008);
- 3 United States Environmental Protection Agency (US/EPA) - The History of Drinking Water Treatment (EPA-816-F-00-006) - EUA Government/ Office of Water - Washington DC - (2000);
- 4 Hardenbergh. W. A. - Abastecimento e Purificação de Água - Serviço Especial de Saúde pública, RJ (1958);
- 5 R. Stuetz; T. Stephenson - Principles of Water and Wastewater treatment Processes - IWA, (2009);
- 6 Soares J. B.; Maia, A. C. F. - Água: Microbiologia e Tratamento - Fortaleza: UFC (1999), 206p;
- 7 Luca, S.J.; Santanna, M.A. - XXVII Congresso Interamericano De Engenharia Sanitária E Ambiental, Porto Alegre. Anais. ABES, Ref. II-018. 2000.
- 8 Jankowsaka, Helena; Swiatkowski, Andrei; Choma, Jerzy - Active Carbon - (1989);
- 9 Roop, C.B.; Donnet, J.B., Stoeckli, F. - Active Carbon - (1988),
- 10 Bokros, J.C. - Chemistry and Physics of Carbon - vol. 5, Marcel Dekker, New York, (1969);
- 11 Marsh, H.; Reinoso, F.R. - Activated Carbon - Elsevier (2006)
- 12 Mark, E.J. - Polymer Data Handbook - Oxford Press (1999);
- 13 Roff & Scott - Fibres, Films, Plastics and Rubbers - A handbook of common polymers - Butterworth & Co (1972);
- 14 R.P Balwant; D.D Singh; C. Jagdish; R. S. Lekh - Interaction of Charcoal With Chlorine Water - Journal of Indian Chemical Society; Vol. 35, nº 3 (1958);
- 15J. L.Kovach (North American Carbon Inc.) - Activated Carbon Dechlorination - Industrial Water Engineering - Oct./Nov. 1971; Pg 30-32.
- 16 Benbow, J.; Bridgwater, J. - Paste Flow and Extrusion - Clarendon Press - Oxford, (1993);

-
- 17 Patente Comercial - PI9712234-3 - Suécia - 14/10/2006;
- 18 US Patent Application - US2005/0004299A1 - 6/01/2005;
- 19 Norma ASTM - D3860-98(2008);
- 20 Cooper, J. - Materials World - Vol. 6, no. 1, pp. 5-7, (1998).
- 21 Danilatos, G.D. - Foundations of environmental scanning electron microscopy- Advances in Electronics and Electron Physics 71: 109-250, (1998);
- 22US Patent US 4785182 - 15/11/1988;
- 23 C. W. McGary Jr. - Degradation of poly(ethylene oxide) - Journal of Polymer Science - Volume 46/147 - Páginas 51 - 57 (2003).
- 24 Baumard, J. F.; Ferrato, M.; Chartier, T. - Supercritical debinding of injection molding ceramics - J. Am. Ceram. Soc., 78, 1787-92 (1995);
- 25 Erbslöh Geisenheim - Beverage Technology Company - www.swiftco.com.au