

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TAMIRES ROBERTA DAMASCENA DOS SANTOS

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE OSSOS SUÍNOS PROVENIENTES DA
AGROINDÚSTRIA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E CARVÃO ATIVADO**

TOLEDO

2022

TAMIRES ROBERTA DAMASCENA DOS SANTOS

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE OSSOS SUÍNOS PROVENIENTES DA
AGROINDÚSTRIA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO E CARVÃO ATIVADO**

Reuse of swine bone waste from the agroindustry for bio-oil and activated coal production

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Processos Químicos
e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves.

TOLEDO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TAMIRES ROBERTA DAMASCENA DOS SANTOS

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE OSSOS SUÍNOS PROVENIENTES DA
AGROINDÚSTRIA PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE CARVÃO ATIVADO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 24 de Junho de 2022

Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Ricardo Sonsim de Oliveira, Doutorado - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná (Ifpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/06/2022.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Rozenildes de França Damascena, e às minhas irmãs Ariany França de Oliveira e Anyely França de Oliveira por todo apoio, mesmo distantes.

À Rayssa Santana, por todo companheirismo, por ter sido uma pessoa tão necessária e presente ao longo desses dois anos. Sem o seu apoio eu não teria chegado até aqui!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves pelos ensinamentos, pela orientação e por ter acreditado e confiado a mim a realização deste trabalho. Minha eterna gratidão!

Aos amigos que fiz durante o mestrado, pois, vocês tornaram essa caminhada mais leve! Em especial à Bruna Grassi, por toda parceria nas minhas idas à Toledo!

Aos amigos do IFPR, Samanta Dalanhof-Nardi e Tairine Pimentel, pelo apoio e discussões científicas enriquecedoras.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos (PPGQB) pela oportunidade.

Ao Laboratório Central Análítica – UTFPR Campus Toledo pela realização da análise de FT-IR.

Ao Laboratório Multiusuário Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco pela realização das análises de MEV, DRX e Elementar.

A Central Análítica Multiusuário – UTFPR Campus Medianeira pela realização das análises Termogravimétrica e Poder Calorífico.

Ao Instituto Federal do Paraná – IFPR Campus Cascavel pelo incentivo e apoio ao desenvolvimento acadêmico de seus servidores.

A todos que de alguma forma contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O Brasil é considerado o quarto maior produtor de carne suína no mundo e, em decorrência, são geradas grandes quantidades de resíduos provenientes do abate, principalmente na região Sul do país. Dentre esses resíduos, destacam-se os ossos suínos, produzidos em grande escala e com baixo valor agregado. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo o reaproveitamento do resíduo agroindustrial (ossos suínos) para a produção de carvão de ossos, bio-óleo e gases por meio do processo de pirólise. Os resíduos foram obtidos junto à uma indústria alimentícia. Estes foram submetidos a um pré-tratamento (remoção dos restos de carne e secagem) e, posterior caracterização por meio da análise imediata (umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo) e termogravimétrica (TGA). A pirólise dos ossos suínos foi realizada em leito fixo, em atmosfera de N₂, usando-se diferentes temperaturas (450 a 850 °C). Carvão (biochar), líquido pirolítico e gases foram obtidos como produtos do processo. O líquido pirolítico foi separado em duas fases (aquosa e orgânica) e analisado o pH, poder calorífico superior (PCS), perda por evaporação e densidade. O carvão obtido na pirólise à 850 °C foi submetido a uma ativação com CO₂, na mesma temperatura. Os carvões das pirólises, o carvão ativado com CO₂ e um carvão de ossos bovinos comercial (usado como referência) foram caracterizados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), número de iodo, pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Difratometria de Raio-X (DRX), PCS e TGA. A pirólise dos ossos suínos rendeu, em média, 53,6% de biochar, 30,2% líquido pirolítico e 16,2% gases. As propriedades das frações aquosa e orgânica não foram influenciadas pela temperatura de pirólise. Ambas frações apresentaram pH alcalino (> 9,1). Para fração orgânica (bio-óleo), o poder calorífico apresentou valor médio de 38,31 kJ g⁻¹, indicando um potencial para a sua utilização como biocombustível. Para os carvões da pirólise, os resultados indicaram um material poroso cujo principal constituinte é a hidroxiapatita, proveniente da composição dos ossos. As propriedades dos carvões pirolisados em temperaturas mais altas (750 e 850 °C) foram semelhantes às do carvão de ossos bovino comercial. O processo de ativação com CO₂ influenciou negativamente nas propriedades do material, não sendo indicado a sua realização. Nos ensaios de adsorção, o carvão pirolisado a 850 °C apresentou maior desempenho em relação as demais amostras (pirolisadas, ativada e o carvão de ossos bovino comercial) na remoção de iodo e de um corante têxtil. Assim, o reuso dos resíduos de ossos suínos por meio do processo de pirólise pode trazer vantagens e benefícios importantes como a geração de produtos de valor agregado (carvão de ossos e combustível líquido renovável - bio-óleo), mais empregos e soluções para problemas ambientais.

Palavras-chaves: resíduo agroindustrial; carvão de ossos suínos; hidroxiapatita; adsorção; corante.

ABSTRACT

Brazil is considered the fourth largest producer of pork meat in the world and, as a result, large amounts of waste from slaughter are generated, mainly in the southern region of the country. Among these residues, pork bones stand out, produced on a large scale and with low added value. Therefore, the present work aimed to reuse the agro-industrial residue (pork bones) for the production of bone char, bio-oil and gases through the pyrolysis process. The residues were obtained from a food industry. These were subjected to pre-treatment (removal of meat remains and drying) and subsequent characterization by means of immediate (moisture, volatile material, ash and fixed carbon) and thermogravimetric analysis (TGA). The pyrolysis of the pork bones was carried out in a fixed bed, in an atmosphere of N₂, using different temperatures (450 to 850 °C). Char (biochar), pyrolytic liquid and gases were obtained as products of the process. The pyrolytic liquid was separated into two phases (aqueous and organic) and analyzed for pH, higher calorific value (PCS), evaporation loss and density. The coal obtained in the pyrolysis at 850 °C was subjected to activation with CO₂ at the same temperature. The char from the pyrolysis, the activated carbon with CO₂ and a commercial bovine bone carbon (used as a reference) were characterized by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), iodine number, pH at zero charge point (pH_{pzc}), spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), X-Ray Diffractometry (XRD), PCS and TGA. Pyrolysis of pork bones yielded, on average, 53.6% biochar, 30.2% pyrolytic liquid and 16.2% gases. The properties of the aqueous and organic fractions were not influenced by the pyrolysis temperature. Both fractions showed alkaline pH (> 9.1). For organic fraction (bio-oil), the calorific value presented an average value of 38.31 kJ g⁻¹, indicating a potential for its use as biofuel. For the pyrolysis coals, the results indicated a porous material whose main constituent is hydroxyapatite, from the composition of bones. The properties of pyrolyzed charcoals at higher temperatures (750 and 850 °C) were similar to those of commercial beef bone charcoal. The activation process with CO₂ had a negative influence on the material properties, and its implementation is not indicated. In the adsorption tests, the pyrolyzed char at 850 °C showed higher performance in relation to the other samples (pyrolyzed, activated and commercial bovine bone char) in the removal of iodine and a textile dye. Thus, the reuse of pork bone waste through the pyrolysis process can bring important advantages and benefits such as the generation of value-added products (biochar and renewable liquid fuel - bio-oil), more jobs and solutions to environmental problems.

Keywords: agro-industrial wast; swine bone char, hydroxyapatite, adsorption, dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura dos ossos corticais e trabeculares.....	15
Figura 2 - Célula unitária da Hidroxiapatita	16
Figura 3 - Porosidade no carvão ativado.....	21
Figura 4 - Processo de obtenção e preparação dos ossos suínos	31
Figura 5 - Preparação do material precursor: (a) resíduo de ossos recebidos; (b) ossos após limpeza manual; (c) ossos após fervura; (d) ossos após limpeza manual para retirada da carne excedente; (e) ossos após secagem em estufa a 105 °C; (f) acondicionamento dos ossos	32
Figura 6 – Módulo experimental de pirólise.....	35
Figura 7 - Aspectos visuais das diferentes faixas granulométricas dos ossos suínos (SB) obtidas: (a) P-I; (b) P-II e (c) P-III	44
Figura 8 - Análise termogravimétrica do SB.....	46
Figura 9 - Aspectos visuais do líquido pirolítico obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise	48
Figura 10 - Aspectos visuais dos ossos suínos e carvões obtidos após a pirólise e ativação (a) Ossos suínos seco, (b) Carvão de ossos pirolisado, (c) Carvão de ossos ativado e (d) Carvão de ossos granulado.	50
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de ossos bovino e suínos: (a) SBC-450, (b) SBC-550, (c) SBC-650, (d) SBC-750. A parte destacada está ampliada na imagem ao lado.	52
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de ossos suínos: (e) SBC-850, (f) SBC-850A e (g) BC. A parte destacada está ampliada na imagem ao lado (continuação)..	53
Figura 13 - Análise termogravimétrica do SBC-650	55
Figura 14 - Difratoograma de Raio-X para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos. Ca: calcita; Ha: hidroxiapatita	56
Figura 15 - Difratoograma de Raio-X para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos. Ca: calcita; Ha: hidroxiapatita (continuação).....	57
Figura 16 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos	58
Figura 17 - Δ pH versus pH inicial para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativado e carvão de ossos bovinos	59
Figura 18 – Δ pH versus pH inicial para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativado e carvão de ossos bovinos (continuação).....	60
Figura 19 - Aspectos visuais da remoção do corante para os carvões de ossos suínos pirolisados, ativado e para o carvão de ossos bovinos. (C= 200 mg L ⁻¹ ; agitação= 150 rpm; T= 35 °C; t= 96 horas)	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros	21
Tabela 2 - Materiais precursores para produção de carvão ativado	23
Tabela 3 - Trabalhos que utilizaram ossos suínos na produção do carvão de ossos	25
Tabela 4 - Características físico-químicas do corante têxtil preto reativo 5	42
Tabela 5 - Rendimento dos ossos suínos (SB)	44
Tabela 6 - Análise imediata dos ossos suínos (SB)	45
Tabela 7 - Rendimentos dos produtos da pirólise obtidos em diferentes temperaturas	47
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas das fases orgânica (FO) e aquosa (FA) obtidas em diferentes temperaturas de pirólise	49
Tabela 9 - Propriedades físico-químicas para os carvões pirolisados em diferentes temperaturas, o carvão ativado e o carvão de ossos bovinos (BC).....	54
Tabela 10 - Quantidade de corante removida (adsorção) por grama de material adsorvente após 96 h de contato (C= 200 mg L ⁻¹ ; agitação= 150 rpm; T= 35 °C).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
BC	Carvão de ossos bovinos
CA	Carvão Ativado
Ca ²⁺	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
Ca/P	Cálcio/Fósforo
Co ²⁺	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CH ₄	Metano
C ₂ H ₂	Etano
C ₂ H ₄	Eteno
DRX	Difratometria de Raio X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FA	Fase Aquosa
FO	Fase Orgânica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HA	Hidroxiapatita
H ₂	Hidrogênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de Magnésio
MV	Material Volátil
NaOH	Hidróxido de Sódio
N ₂	Nitrogênio
OH ⁻	Hidroxila
PIB	Produto Interno Bruto

pH	Potencial Hidrogeniônico
pHpcz	pH no Ponto de Carga Zero
PCS	Poder Calorífico Superior
PO ₄ ³⁻	Fosfato
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
SEAB	Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento
SB	Ossos Suínos
SBC	Carvão de Ossos Suínos
TCF	Teor de Carbono Fixo
TCZ	Teor de Cinzas
TGA	Análise Termogravimétrica
U	Umidade
UV-Vis	Ultra Violeta - Visível
VBP	Valor Bruto da Produção Agropecuária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVO GERAL	11
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 PRODUÇÃO DE PROTEÍNA SUÍNA NO BRASIL E NA REGIÃO OESTE DO PARANÁ.....	12
2.2 RESÍDUOS PROVENIENTES DO ABATE DE SUÍNOS.....	13
2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA DOS OSSOS DE ANIMAIS	14
2.4 PIRÓLISE.....	16
2.4.1 Produtos do processo de pirólise.....	17
2.5 ATIVAÇÃO	18
2.5.1 Ativação química	19
2.5.2 Ativação física	19
2.6 CARVÃO ATIVADO	20
2.6.1 Materiais precursores de carvão ativado	23
2.7 CARVÃO DE OSSOS.....	23
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	26
2.8.1 Análise imediata	26
2.8.2 Análise térmica.....	26
2.8.3 Análise Elementar	27
2.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
2.8.5 Difractometria de Raios X (DRX).....	28
2.8.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	28
2.8.7 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	29
2.8.8 Número de iodo.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR (OSSOS SUÍNOS)	31
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS	33
3.2.1 Análise imediata	33
3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	35
3.3 MÓDULO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE.....	35
3.4 PIRÓLISE / ATIVAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS.....	36

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	37
3.5.1 Massa específica - Método do Picnômetro	37
3.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)	38
3.5.3 Poder calorífico Superior	38
3.5.4 Perda por evaporação	38
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES DE OSSOS	39
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.6.2 Difração de Raio-X (DRX)	39
3.6.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	40
3.6.6 Poder calorífico Superior	41
3.6.7 Ponto de Carga Zero – pHPCZ	41
3.6.8 Número de iodo.....	41
3.6.9 Teor de cinzas.....	42
3.7 TESTE DE ADSORÇÃO	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR (OSSOS SUÍNOS).....	44
4.2 PIRÓLISE / ATIVAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS.....	47
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	48
4.3.1 Líquido pirolítico	48
4.3.2 Carvões de ossos.....	50
4.4 TESTE DE ADSORÇÃO	61
CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A produção global de carne suína, segundo o relatório anual da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA) de 2022, foi de 108,9 milhões de toneladas. No panorama nacional, o Brasil tem ocupado destaque dentre os principais atuantes mundiais no setor da suinocultura, contribuindo com uma produção de 4,7 milhões de toneladas da proteína animal e tendo a região Sul do país responsável por 71% da produção.

No segmento das exportações, o Brasil totalizou um faturamento de 2.641 milhões de dólares (ABPA, 2022), número expressivo e relevante para a economia do país, uma vez que contribui consideravelmente para o PIB Nacional (PERONDI, *et al.*, 2018). Embora a indústria de abate e processamento de carnes tenha uma participação relevante na economia brasileira, paralelamente são gerados milhões de toneladas de subprodutos e/ou resíduos, constituído principalmente por couro, sebo, vísceras, sangue e ossos (PACHECO, 2006).

Muitos dos resíduos (sólidos, semissólidos e líquidos) gerados pelos abatedouros e frigoríficos acabam emitindo odores desagradáveis, reduzindo a qualidade de vida da população local e de seus colaboradores. Além do mais, o gerenciamento e descarte inadequados desses resíduos são capazes de contaminar tanto o solo, quanto as águas subterrâneas e superficiais, tornando-os impróprios para o consumo, além de causar danos à saúde da população (PACHECO; YAMANAKA, 2006).

O resíduo de ossos é amplamente acessível como resultado do abate de suínos e a aplicação do mesmo no processo de pirólise é considerado ecologicamente correto e viável (ZHANG; MA; YAN, 2018), devido à obtenção de produtos de valor agregado e com diferentes aplicações, como o carvão (Biochar), o bio-óleo e o bio-gás (HASSAN *et al.*, 2016).

Segundo Guedes *et al.* (2010), o bio-óleo resultante da pirólise da biomassa é considerado um combustível renovável, sendo esta sua principal vantagem sobre os derivados do petróleo, além disso, o mesmo pode ser utilizado no desenvolvimento de uma variedade de substâncias químicas de interesse industrial.

Estudos desenvolvidos nas últimas décadas a respeito do carvão ativado têm considerado o carvão de ossos como um adsorvente versátil na utilização de uma

ampla variedade de poluentes, incluindo corantes, metais pesados e compostos orgânicos (MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2010; ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015).

Para Veit (2021), o segmento de carvão ativado no Brasil é considerado promissor, haja vista que o país tem grande disponibilidade de fontes renováveis de biomassa, e a produção desse material pode contribuir para crescimento e desenvolvimento tecnológico do país.

Neste contexto, considera-se que o reaproveitamento de resíduos de ossos suínos, matéria-prima de baixo custo e de fonte acessível, pode conceder produtos de valor agregado como o carvão ativado de ossos e bio-óleo, justificando a realização deste trabalho.

1.1 OBJETIVO GERAL

Reaproveitar o resíduo agroindustrial (ossos suínos) para a produção de carvão e bio-óleo por meio do processo de pirólise.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter e preparar o material precursor a partir do resíduo de ossos suínos provenientes da agroindústria;
- b) Realizar experimentos de pirólise dos ossos suínos em diferentes temperaturas (450; 550; 650; 750 e 850 °C);
- c) Realizar a caracterização físico-química dos produtos da pirólise: carvão e bio-óleo;
- d) Estudar a ativação do carvão de pirólise utilizando o CO₂ como agente de ativação na temperatura de 850 °C;
- e) Avaliar a capacidade de adsorção dos carvões usando um corante têxtil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE PROTEÍNA SUÍNA NO BRASIL E NA REGIÃO OESTE DO PARANÁ

A carne suína é uma das fontes de proteína animal mais consumida em todo o mundo e possui importância econômica em vários países. No Brasil, a produção de carne suína tem crescido de forma gradual, destacando-se os avanços na produção, comercialização e industrialização devido a inserção de novas tecnologias no sistema produtivo, ocasionado por ganhos no mercado internacional e aumento no consumo interno (SOUZA *et al.*, 2016; HACK *et al.*, 2011; ALVES; PAIVA, 2008).

Em consonância com os três últimos relatórios da Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA 2019; 2020; 2021), mundialmente são produzidas em média 107,6 milhões de toneladas de carne suína. No ranking, o Brasil é o quarto maior produtor dessa proteína animal, contribuindo com uma produção média de 4,1 milhões de toneladas ao ano. Desta forma, o país se encontra dentre os principais atuantes mundiais no setor da suinocultura, onde o mercado interno brasileiro consome aproximadamente 78% desta produção e o Paraná é o estado que mais abate suínos, estando em segundo lugar, com 21,10% no ano de 2020 e em terceiro lugar no ano de 2021 com 19,20 % (ABPA, 2021; 2022).

A suinocultura se faz presente no estado do Paraná desde o início da colonização, principalmente na região Oeste, quando as famílias utilizavam esta atividade como uma forma de subsistência, tornando-se posteriormente uma fonte de renda familiar e atualmente uma região de referência no que diz respeito ao agronegócio (ALVES; PAIVA, 2008; SUINOCULTURA INDUSTRIAL, 2019).

Entre 2011 e 2020, houve um aumento significativo no número de abate de suínos na região, saindo de um patamar de 5,6 milhões para 10 milhões de cabeças abatidas ao ano, colocando a região Oeste em destaque, uma vez que a mesma contribuiu com aproximadamente um quarto do Valor Bruto da Produção Agropecuária (VBP) do estado paranaense em 2020 (VBP, 2021). Considerando o município de Toledo, o último censo agropecuário realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) já apontava o município como o maior produtor de suínos do Brasil

(IBGE, 2017). Em 2020, segundo dados da Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB), Toledo segue líder no agronegócio pelo oitavo ano consecutivo, tendo a suinocultura movimentando aproximadamente 44% do total do VBP do município.

2.2 RESÍDUOS PROVENIENTES DO ABATE DE SUÍNOS

A partir do abate para obtenção de carne e derivados, originam-se vários subprodutos e/ou resíduos que são gerados em estabelecimentos como abatedouros, frigoríficos e açougues. Esses resíduos são formados por couros, sangue, ossos, gorduras, aparas de carne, tripas, animais ou suas partes condenadas pela inspeção sanitária, que devem por conseguinte, sofrer processamentos e gerenciamentos específicos por ser altamente poluidores (PACHECO; YAMANAKA, 2006)

Segundo Pacheco (2006), os resíduos do abate de suínos e bovinos são direcionados para as graxarias, e estas são responsáveis por processarem subprodutos e resíduos dos abatedouros e dos frigoríficos, transformando-os em novos produtos como sebo ou gordura animal industrial e farinhas de carne, sangue e ossos, os quais são matérias-primas para o setor farmacêutico, cosmético, rações animais, indústria química, entre outros (PACHECO, 2006).

Todavia, o processamento e a destinação dos subprodutos do abate dependem de características locais, como a existência de mercado e logística entre operações (PACHECO; YAMANAKA, 2006). Em cidades com abatedouros de pequeno porte, e que não possuem infraestrutura para graxaria, os resíduos sólidos são destinados a lixões ou aterros e descartados sem controle sanitário, agravando os problemas ambientais e de saúde pública.

Em termos quantitativos, Pacheco e Yamanaka, (2006) relatam que cada suíno abatido com 90 kg em média apresenta 64% de carne desossada, os outros 36% são distribuídos em subprodutos e resíduos, onde, 20% é referente a material não-comestível (ossos, gordura, cabeça, partes condenadas, etc;), 10% de vísceras comestíveis (língua, fígado, coração, rins, etc;), 3% de sangue e 3% de conteúdos estomacais e intestinais, entre outros. Para os autores, esses valores podem variar conforme a diferença dos animais, condições e métodos de criação, idades de abate e de procedimentos operacionais adotados nos abatedouros e frigoríficos.

Neste contexto, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA tem pesquisado formas alternativas de aproveitamento dos subprodutos e resíduos de abatedouros e frigoríficos, bem como das próprias farinhas e do sebo produzido pelas graxarias. A possibilidade de se utilizar esses rejeitos advindos da agroindústria em desenvolvimento tecnológico promissor está atrelada à produção de biodiesel, biogás, compostagem e produção de novos materiais com valores comerciais agregados (PACHECO, 2006).

Os ossos gerados no abate de animais, pelo fato de possuírem alto teor de nutrientes, são comumente destinados a produção de farinha de ossos para alimentação animal. No entanto, o aproveitamento de resíduos de ossos suínos em comércios locais e residenciais têm sido utilizados por alguns autores na produção do carvão de ossos por meio do processo de pirólise (IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2014; SHAHID *et al.*, 2018; WANG; LUO, 2020).

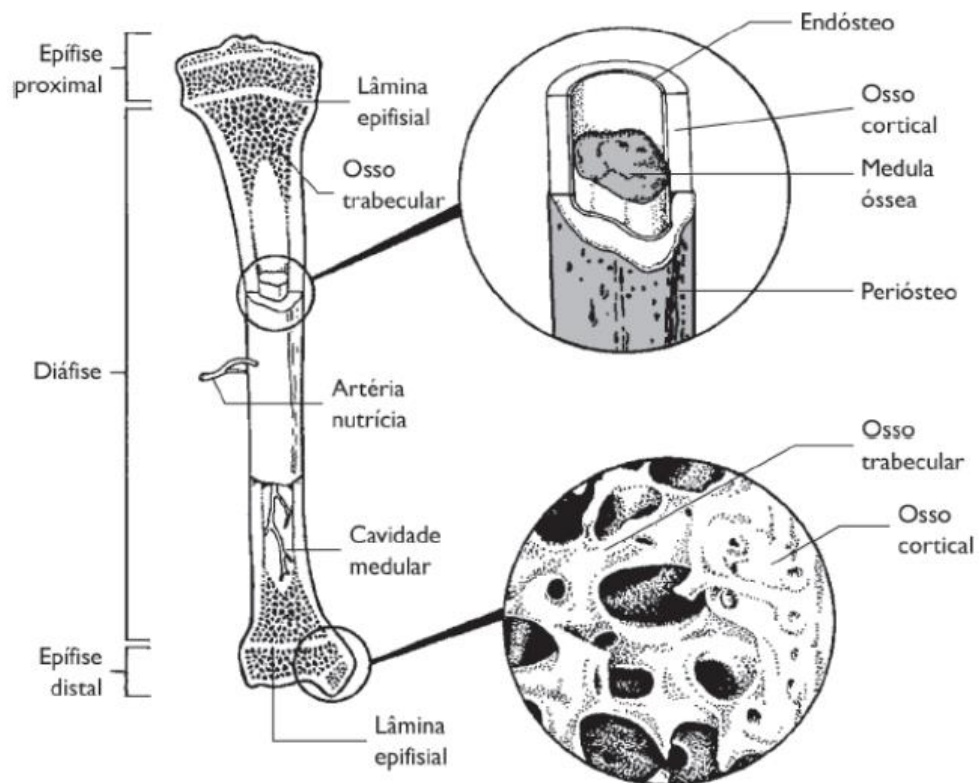
2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA DOS OSSOS DE ANIMAIS

Os ossos são constituídos, predominantemente, por hidroxiapatita (HA). Além da presença de cálcio e fósforo, os ossos apresentam pequenas quantidades de outros íons, como o sódio, potássio e magnésio, e, dependendo da lavagem, o ferro proveniente do sangue também pode estar presente. Na matriz extracelular orgânica, pode-se encontrar colágeno, outras proteínas e água (MAVROPOULOS, 1999; SOUZA, 2010).

Alguns ossos são mais porosos do que outros e quanto maior sua porosidade, menor a proporção de fosfato de cálcio e de carbonato de cálcio em sua estrutura (HALL, 2005). O tecido ósseo pode ser de dois tipos: compacto (cortical) ou esponjoso (trabecular). O osso esponjoso é menos compacto e possui grande porosidade, geralmente, encontra-se nas extremidades dos ossos longos e nas vértebras. Por outro lado, o osso compacto é duro e denso, tem baixa porosidade e encontra-se normalmente nos ossos longos, tais como o fêmur. É a porção externa protetora de todos os ossos (GRAAFF, 2003).

Na Figura 1 pode-se visualizar a estrutura dos ossos corticais e trabeculares.

Figura 1 - Estrutura dos ossos corticais e trabeculares

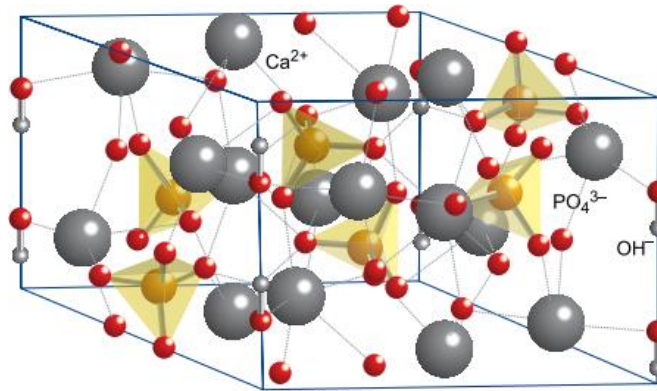


Fonte: HALL, 2005.

Embora haja similaridade na estrutura óssea de aves e espécies de carne vermelha (bovinos, suínos, etc), é importante considerar que a mineralização óssea de uma determinada espécie animal pode se diferenciar diante de características tais quais a semelhança, idade, saúde dos ossos e as diferentes partes do corpo animal (FIELD *et al.*, 1974; KEENE *et al.*, 2004).

Ademais, a HA pertence ao grupo mineral das apatitas com uma relação molar Ca/P de 1,67. É o sal de fosfato de cálcio mais estável a temperatura ambiente e com um pH entre 4 e 12. A estrutura cristalina de HA mais frequentemente encontrada é hexagonal apresenta um sistema hexagonal, de célula unitária com grupos cálcio (Ca^{2+}), fosfatos (PO_4^{3-}) e grupos hidroxilas (OH^-) conforme Figura 2 (LACERDA; LAMEIRAS; SILVA, 2009; KOUTSOPOULOS, 2002).

Figura 2 - Célula unitária da Hidroxiapatita



Fonte: ("Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ", [s.d.]

Sendo a hidroxiapatita o principal constituinte mineral dos ossos, vale destacar uma característica bastante peculiar de sua estrutura: substituições catiônicas e aniônicas ocorrem com relativa facilidade. Alguns íons da matriz mineral, como o fosfato (PO_4^{3-}), a hidroxila (OH^-) e o cálcio (Ca^{+2}) podem ser substituídos por carbonatos, flúor, cloro, além de metais, tais como chumbo, cádmio, cobalto, entre outros (MAVROPOULOS, 1999).

Essas substituições formam canais vazios entre os hexágonos das células unitárias da hidroxiapatita, possibilitando a entrada de outros íons e moléculas para dentro da estrutura do material. Fato este que pode provocar alterações na cristalinidade, nas dimensões dos cristais, nos parâmetros de rede, na textura superficial, na solubilidade e estabilidade da estrutura da hidroxiapatita (TROMMER, 2006; THOMSON *et al.*, 2003; MAVROPOULOS, 1999).

2.4 PIRÓLISE

A pirólise é um processo térmico que ocorre em atmosfera inerte, também conhecida como combustão. A matéria-prima utilizada sofre ação de temperaturas elevadas, ocorrendo a decomposição de componentes orgânicos e produzindo bio-carvão, bio-óleo e gás (DAVIS, 2000).

Para um melhor rendimento e qualidade dos materiais obtidos, os principais parâmetros a serem controlados são a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise, o tempo de residência, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima empregada (BROWNSORT, 2009; SOARES, 2001; ZHANG, Z. *et al.*, 2019).

A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta, ou carbonização, são empregadas baixas temperaturas e longos tempos de residência (maior que uma hora) favorecendo a produção de carvão. Geralmente, a biomassa é aquecida em uma faixa de temperatura de 400-600°C ao longo do tempo de residência e são utilizadas baixas taxas de aquecimento (5 a 7°C min⁻¹) (ZHANG, Z. *et al.*, 2019; BRIDGWATER, 2003).

Por outro lado, a pirólise rápida favorece a produção de líquidos (bio-óleo), normalmente utiliza-se temperaturas moderadas e baixo tempo de residência (menos de dez segundos) (ZHANG, Z. *et al.*, 2019; BRIDGWATER, 2003). Já a formação de gases são favorecidas com altas temperaturas e tempos de residência menores do que a empregada na pirólise rápida (BRIDGWATER, 2003).

2.4.1 Produtos do processo de pirólise

Como mencionado anteriormente, o processo de pirólise fornece três produtos de interesse industrial:

Gás: Representando a fração gasosa é composta majoritariamente de CO, CO₂, CH₄ e H₂, e uma pequena fração de compostos orgânicos com baixo peso molecular, como C₂H₂ e C₂H₄. O gás de síntese (CO e H₂) é representativo na mistura e pode ser empregado em processos químicos, como síntese da amônia, do metanol e reações do Tipo Fischer Tropsch para obtenção de gasolina ou mesmo diesel) (VIEIRA *et al.*, 2009; PEDROZA *et al.*, 2014).

Bio-óleo: O líquido resultante do processo de pirólise da biomassa vem sendo designado como bio-óleo (constituído de uma fase orgânica e outra aquosa). É um líquido oriundo da condensação de gases, apresenta coloração marrom escura e odor característico de fumaça.

A sua composição depende do tipo da biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação dos gases envolvidos no processo de pirólise. Normalmente apresenta uma mistura complexa de compostos oxigenados e uma quantidade significativa de água, originada da umidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e

metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas no processo produtivo (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 2006).

Apesar da baixa estabilidade, causada pela reatividade dos compostos presentes no óleo, tem apresentado potencial para utilização em caldeiras, além da possibilidade de extração de vários produtos químicos, incluindo flavorizantes, resinas, agroquímicos e fertilizantes (BRIDGWATER, 2004).

Bio-carvão: Dentre as frações obtidas no processo de pirólise, a parte sólida é denominada de bio-carvão (*biochar*), possui massa de carbono fixa e estrutura porosa primária, a qual posteriormente poderá ser desenvolvida e aprimorada pelo processo de ativação. O bio-carvão é comumente utilizado como adsorvente, atuando na descontaminação de matrizes ambientais, mas também pode ser aplicado em caldeiras como material combustível, nas indústrias de processamento de alimentos, farmacêuticas, química, petróleo, automobilística, entre outras (BANSAL e GOYAL, 2005; ALMEIDA, 2008; WHYTE *et al.*, 2015; ALCALA; BRIDGWATER, 2013).

2.5 ATIVAÇÃO

A ativação é o processo subsequente a pirólise. Consiste em submeter o material pirolisado (carvão) a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. A distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície bem como a resistência mecânica do material são as características de maior interesse neste processo (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO e GONZÁLEZ, 1995; SOARES, 2001).

Claudino (2003) menciona em seu estudo que a maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15 m² g⁻¹. No entanto, ao decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, apresentando área superficial acima de 800 m² g⁻¹.

Segundo Soares (2001), Bansal; Goyal (2005), o processo de ativação envolve tratamento térmico com a presença de agentes químicos (ácidos ou hidróxidos, a

exemplo) denominada ativação química ou pela gaseificação controlada, usando-se vapor d'água e/ou CO₂, denominada ativação física.

2.5.1 Ativação química

O material precursor, geralmente antes de ser pirolisado, é impregnado com um agente químico ativador o qual tem capacidades desidratantes, tais como: ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, entre outros (SOARES, 2001).

Posteriormente é realizada a carbonização, onde, segundo Iriarte-Velasco *et al.* (2014), essa ativação geralmente apresenta algumas vantagens quanto a ativação física, uma vez que pode-se obter maiores rendimentos, maior área de superfície e é desenvolvida em temperaturas mais baixas que na ativação física.

Embora apresentada algumas vantagens, foi verificado no estudo do autor Iriarte-Velasco *et al.* (2014), que a utilização de agentes químicos básico e ácido empregados na produção de carvão ósseo reduziu o rendimento em 3% e 9%, respectivamente, se comparado com o carvão sem tratamento químico.

Além disso, a utilização de produtos químicos torna-se uma opção pouco viável, uma vez que requer lavagem adequada para remoção do agente químico utilizado e a possibilidade de alterar a estrutura e propriedades do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO e GONZÁLEZ, 1995; IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2015).

2.5.2 Ativação física

É basicamente um processo de oxidação do carvão. Nela o carvão é ativado mediante gaseificação parcial por CO₂ e/ou vapor de água a altas temperaturas (geralmente acima de 800 °C), fazendo com que os agentes oxidantes volatilizam os hidrocarbonetos superficiais que foram depositados na superfície do carvão durante o processo de carbonização (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO e GONZÁLEZ, 1995; BANSAL; GOYAL, 2005).

A estrutura porosa se desenvolve, uma vez que as moléculas de água ou gás carbônico, têm acesso facilitado aos microporos, aumentando o volume dos mesmos e, conseqüentemente, aumentando a área superficial do carvão (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com Costa (2007), o desenvolvimento do carvão ativado fisicamente está diretamente relacionado com o *burn-off* obtido durante o processo de ativação, tornando-se um indicativo de consumo do carbono presente no material. Neste sentido, quanto maior o valor do *burn-off* (>20%), maior será o desenvolvimento da estrutura porosa do carvão, levando-se necessariamente, a um aumento de volume e diâmetro médio de poros. Essa perda de massa (*burn-off*), bem como o desenvolvimento dos poros, tendem a aumentar com a temperatura e tempo de ativação (SCHETTINO JUNIOR, 2004).

2.6 CARVÃO ATIVADO

Os carvões ativados (CA) pertencem a um grupo de materiais carbonáceos porosos, apresentando-se na forma microcristalina, não grafítica de carbono e podem ser produzidos na forma em pó ou granulada (RUTHVEN, 1984; CLAUDINO, 2003).

A utilização do CA foi descrita pela primeira vez em 1550 a.C. pela civilização egípcia, quando empregava-se o carvão de madeira na purificação de água para fins medicinais (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2002). Atualmente o CA é amplamente utilizado na indústria devido à sua facilidade de obtenção e grande potencial para uso como material adsorvente, sendo útil no tratamento de águas residenciais e industriais, na adsorção de poluentes atmosféricos, compostos orgânicos e metais pesados (LEGROURI *et al.*, 2005).

Suas propriedades são essencialmente atribuídas à área superficial e ao bom desenvolvimento da estrutura e tamanho dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1995; LEGROURI *et al.*, 2005). Grande parte dos materiais carbonáceos já possui certo grau de porosidade, porém, para aumentar sua porosidade interna passam por um processamento chamado de ativação (MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

Após o processo de ativação, o CA apresenta um aumento no volume de poros e na área superficial, fazendo com que a porosidade interna se assemelhe à uma rede de túneis que se bifurcam em canais cada vez menores (CLAUDINO, 2003).

A porosidade é considerada como um dos aspectos mais importantes na avaliação de um carvão ativado, e de acordo com esta porosidade é classificada quanto sua forma (poro aberto ou fechado) e tamanho (macroporos, mesoporos e microporos) (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (1971), o carvão ativado pode ser classificado de acordo com o diâmetro do seus poros, cujo valores estão dispostos na Tabela 1 e para ilustração, a distribuição de poros pode ser visualizada na Figura 3.

Tabela 1 - Classificação dos poros

Classificação	Diâmetro médio (nm)
Microporos	$m\theta < 2 \text{ nm}$
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta < 50 \text{ nm}$
Macroporos	$m\theta > 50 \text{ nm}$

Fonte: Autoria própria.

Figura 3 - Porosidade no carvão ativado



Fonte: MARTINI, 2017.

De acordo com Claudino (2003), os CA são, frequentemente microporosos, no entanto, a presença de macro e mesoporos são muito importantes na acessibilidade

das moléculas de adsorbato para o interior das partículas do carvão, principalmente nas aplicações em fase líquida.

Soares (2001) relata que a proporção relativa dos tamanhos de poros, variam consideravelmente de acordo com o processo de fabricação e material precursor utilizado e que os poros apresentam funções específicas no processo de adsorção:

Microporos: Contribuem para a maioria da área superficial a qual proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Mesoporos: São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

Macroporos: São frequentemente considerados com baixo grau de importância para a adsorção, pois apresentam baixa capacidade adsorptiva e sua função é atuar como meio de transporte das moléculas de adsorbato até os poros de menor diâmetro.

Além da estrutura textural, a química da superfície do CA também desempenha uma função muito importante, pois são os grupos funcionais presentes na superfície do carvão que farão a interação com outras espécies, retendo o adsorbato como consequência das interações com as partículas do carvão (SCHNEIDER, 2008).

A natureza e a quantidade dos grupos funcionais presentes no CA dependerão da área superficial e do método de preparação empregado. Normalmente grupos carboxílicos, lactonas e outros, estão presentes, conferindo uma carga superficial positiva ou negativa ao carvão. Por sua vez, essa carga está relacionada ao valor de pH_{pcz} (ponto de carga zero), que corresponde ao valor de pH (fase aquosa) em que a superfície do carvão ativado tem carga nula (SCHNEIDER, 2008).

Dessa forma, se o pH_{pcz} de um carvão for maior que o pH da solução, a superfície terá um caráter básico (carga positiva), aumentando a interação com espécies aniônicas. A situação contrária propicia um carvão cuja superfície terá caráter ácido (carga negativa), o que favorecerá a interação com espécies catiônicas (ZHANG, Y. 2019).

2.6.1 Materiais precursores de carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, é eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. No entanto, a produção desses adsorventes muitas vezes demanda um custo elevado devido à origem e obtenção da matéria prima, além da sua difícil regeneração (BACCAR *et al.*, 2009).

Diante do contexto, cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas mundialmente a partir de diversos precursores devido aos seus benefícios econômicos e ambientais (CLAUDINO, 2003; HIRUNPRADITKOON *et al.*, 2011; AUTA; HAMEED, 2011).

Na Tabela 2 observa-se a produção de CA a partir de precursores de baixo custo nos últimos dez anos.

Tabela 2 - Materiais precursores para produção de carvão ativado

Material Precursor	Referência
Ossos bovinos e sementes de moringa	Souza, 2010
Caule de algodão	Deng <i>et al.</i> , 2011
Lodo residual	Vasques, 2012
Borra de café	Fonseca, 2013
Resíduos de cervejaria	Gonçalves <i>et al.</i> , 2015
Biomassa residual	Schultz, 2016
Casca de coco de babaçu, dendê e arroz	Ferreira, 2017
<i>Eucalyptus urograndis</i>	Souza, 2019
Ossos suínos	Wang e Luo, 2020

Fonte: Autoria própria.

2.7 CARVÃO DE OSSOS

O carvão de ossos, também conhecido como “carvão animal”, é obtido pela queima de resíduos de ossos de animais provenientes da indústria de alimentos e do processamento de farinha de ossos (HASHEMI *et al.*, 2013; ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015).

Na produção do carvão de ossos normalmente utiliza-se ossos mais duros, tais como fêmur. O processo produtivo envolve a coleta, secagem, limpeza, trituração e calcinação dos ossos em forno com ajuste do suprimento de ar, em temperaturas que variam de 400 a 800 °C. Deste modo, a qualidade do produto final é estritamente condicionada a quantidade de oxigênio disponível durante a fabricação e a origem do osso, pois estes, afetam a estrutura porosa e resistência mecânica (RIBEIRO, 2011).

A sua composição apresenta apenas cerca de 10% em massa de carbono e tem como principal constituinte o fosfato de cálcio em forma de hidroxiapatita (70 a 76%), além de quantidades menores de carbonato de cálcio (CaCO_3) (7 a 9%), diferente dos carvões ativados convencionais que apresentam majoritariamente carbono. Neste caso, estruturalmente, a hidroxiapatita é a principal contribuinte para a atividade de adsorção. Além de ter boa eficiência de sorção, é altamente estável sob condições de oxidação-redução com uma boa capacidade de tamponamento, fato este, que tem despertado a atenção de diversos pesquisadores (MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2010; RIBEIRO, 2011; BRUNSON; SABATINI, 2014; ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015; IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2015; WANG; LUO, 2020).

O carvão ativado de ossos apresenta diâmetro médio de poros que pode variar entre 18 a 98 nm (predominam poros de 10 a 50 nm), entretanto estes valores podem variar de acordo com as condições de processo no qual o mesmo foi produzido. Dessa forma, seguindo normas estabelecidas pela IUPAC (1971), o carvão de ossos possui estrutura predominantemente mesoporosa, que vem apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos poluentes, apresentando, em várias aplicações, desempenho superior ou igual a muitos carvões ativados com maior área superficial específica (BONECHAR DO BRASIL, 2020).

Neste contexto, o CA de ossos pode ser considerado um material promissor devido a utilização de resíduo industrial em sua produção, compondo um ciclo sustentável, uma vez que existe a possibilidade de reutilizar a apatita presente em sua estrutura, precariamente cristalizada, como fertilizante a base de fosfato renovável (YAMI *et al.*, 2015). Ademais, a presença da matriz mineral de hidroxiapatita, inerte, contribui adicionalmente para as características de adsorção do carvão de osso para diversos compostos, tanto inorgânicos, como orgânicos. O carbonato presente confere características alcalinas e de tampão ao carvão de osso, o que é interessante em tratamento de efluentes ácidos (WILSON; PULFORD; THOMAS, 2003; BONECHAR DO BRASIL, 2020).

Na Tabela 3 são apresentados alguns dos trabalhos dispostos na literatura que utilizaram ossos suínos como material precursor na produção de carvão de ossos.

Tabela 3 - Trabalhos que utilizaram ossos suínos na produção do carvão de ossos

Material precursor	Pré-tratamento	Pirólise	Rendimento	Aplicação	Referência
Costela de porco	Retirada da carne e carbonização	800 °C	68%	Adsorção de azul de metileno	Iriarte-Velasco <i>et al.</i> , 2015
Resíduos de açougue	Retirada da carne e carbonização	600 °C	*	Adsorção de Pb (II)	Zhou; Chang D.; Chang J., 2017
Carne e ossos: Barriga e parte traseira	Limpeza, fervura e secagem	650 °C	41%	**	Zhang; Ma; Yan, 2018
Costela, pernas, vértebras e escápulas	Limpeza, fervura e secagem	500 a 900 °C	54%	**	Wang <i>et al.</i> , 2019
Resíduo de cozinha	NaOH; 100 °C	400 a 600 °C	*	Adsorção de Pb (II)	Wang; Luo, 2020

Fonte: Autoria própria. *Sem informações do rendimento. **Sem aplicação.

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é comumente utilizado no processo de adsorção para remoção de poluentes e o comportamento desse processo está atribuído a ação conjunta das propriedades físicas e químicas do material adsorvente, como o tamanho, estrutura e distribuição dos poros, área superficial e a superfície química.

A matéria-prima e os processos de produção empregados são determinantes no desenvolvimento dessas propriedades (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998), sendo imprescindível a caracterização da matéria-prima e do material obtido através de técnicas específicas, como análise imediata, elementar e térmica, micrografia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), entre outras.

2.8.1 Análise imediata

A análise imediata, comumente denominada de análise proximal, é utilizada para determinação da composição total aproximada de carvões e materiais precursores, com função de contribuir com informações relevantes quanto ao perfil singular de cada material estudado. Essa composição é determinada através de parâmetros submetidos a procedimentos padronizados, sendo eles: umidade, matéria volátil, teor de cinzas e carbono fixo (GUILHEN, 2018).

2.8.2 Análise térmica

Análise Térmica é um termo empregado para um grupo de técnicas nas quais busca-se determinar uma propriedade física ou química em produtos de uma reação ou de uma substância. Dentre elas, a Análise Termogravimétrica (TGA) é uma ferramenta importante na caracterização da biomassa. É utilizada para quantificar a perda de peso de uma amostra em função do tempo ou temperatura, sob uma atmosfera específica e programação controlada (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

2.8.3 Análise Elementar

A Análise Elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). O seu funcionamento é baseado na combustão da amostra em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão, (CO_2 , H_2O e N_2) são medidos por cromatografia gasosa, sendo possível determinar a relação dos elementos da amostra original, detectados pelo Detector TCD (detector de condutividade térmica). Comumente determina-se simultaneamente os elementos C, H, N e S, no entanto, para determinação de oxigênio, o sistema opera em modo de pirólise (IQ-USP, [s.d]; KROTZ; GIAZZI, 2018). A caracterização elementar é de grande importância, pois cada elemento químico possui uma característica particular e pode influenciar determinadas propriedades de um material, a exemplo, o poder calorífico superior (OBERNBERGER; BRUNNER; BARNTHALER, 2006).

2.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece uma análise morfológica e organização estrutural da superfície do carvão através da produção de imagens com alta resolução. Baseia-se no princípio da dualidade onda-partícula De Broglie e apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é de fácil interpretação. Diferentemente dos microscópios ópticos convencionais, o microscópio eletrônico de varredura emprega um feixe de elétrons, ao invés de fótons, permitindo realizar ampliações mais intensas e com maior resolução (MOURA, 2016; GUILHEN, 2018).

Esse processo é muito útil na verificação da existência de elementos dispersos na matriz de estudo, tais como impurezas, metais, etc. A técnica de microscopia eletrônica de varredura pode ser acoplada a dois detectores que captam raios X, o mais usual é o de dispersão de energia ("*Energy Dispersive Spectroscopy*", EDS), quando a MEV é acoplada a ele (MEV/EDS), permite-se avaliar a morfologia e as características microestruturais do carvão obtido (GUILHEN, 2018).

2.8.5 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica padrão utilizada para determinar a estrutura cristalina dos materiais e quantificar o tamanho dos cristalitos (Lc). A incidência de radiação nos átomos de uma rede cristalina na amostra proporciona a detecção dos raios X difratados em diversas direções específicas. Uma imagem (difratograma) é reproduzida a partir da medida dos ângulos e da intensidade dos feixes difratados. O difratograma representa a densidade de elétrons dentro do cristal, tornando-se possível determinar a posição média dos átomos no cristal (EWALD, 1962).

A microestrutura do carbono pode ser de dois tipos: carbono cristalino e carbono amorfo, combinando-se várias proporções desses dois tipos. (ZHAO *et al.*, 2016). Os carvões, classificados como materiais carbonosos, podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos, onde, a cristalinidade ou grau de ordenação da estrutura carbonosa pode ser identificada qualitativamente através da forma do pico de carbono (L002) (LU; SAHAJWALLA; HARRIS, 2000; GUPTA *et al.*, 2005).

2.8.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A superfície química do carvão ativado é determinada pela presença de grupos funcionais e heteroátomos sob a mesma, sendo eles responsáveis pelas interações entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, esses grupos de superfície determinam o caráter ácido ou básico do adsorvente, destacando os grupos oxigenados, uma vez que eles se tornam quimicamente ligados à superfície devido a origem do material precursor ou ao processo de carbonização imperfeita, até mesmo durante a ativação ou tratamentos subsequentes (BANSAL; GOYAL, 2005).

Os grupos funcionais contidos na superfície do material adsorvente podem ser identificados pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Este método se baseia no fato de que as ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais

da molécula, sendo possível identificar grupos químicos presentes em um determinado composto (GUILHEN, 2018).

2.8.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Além da determinação dos grupos químicos de superfície através do FTIR, o comportamento dos carvões também podem ser indicado pela determinação do seu Ponto de Carga Zero (PCZ), faixa de pH, na qual a carga superficial do adsorvente é nula. Quando um sólido como o carvão é imerso em uma solução aquosa, desenvolve-se uma carga pela dissociação de grupos funcionais da superfície ou pela adsorção de íons da solução (FUERSTENAU; ROSENBAUM; YOU, 1988).

Mudanças no pH afetam o processo adsorptivo, já que podem favorecer ou não a dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. De posse do pH_{PCZ} , é possível prever a carga superficial do adsorvente de acordo com o pH da solução: para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (MOURA, 2016; GUILHEN, 2018).

Diferentemente de outros estudos no qual geralmente se utiliza solução de NaCl na determinação do pH_{PCZ} , Smičiklas *et al.* (2000) consideraram importante a utilização de uma solução de KNO_3 quando analisou a hidroxiapatita sintética, visto que o K^+ e o NO_3^- são íons eletrólitos inertes na superfície do adsorvente de ossos (compostos de hidroxiapatita) que agem como contraíons para qualquer carga superficial. Assim, o pH_{PCZ} é independente da concentração desses eletrólitos, visto que nenhuma sorção específica ocorre no material. Essa técnica então garante que o pH_{PCZ} obtido no presente estudo seja o mais representativo possível.

2.8.8 Número de iodo

O número de iodo é um indicador relativo de porosidade em um carvão ativado, pois não fornece necessariamente uma medida da capacidade do carvão de adsorver

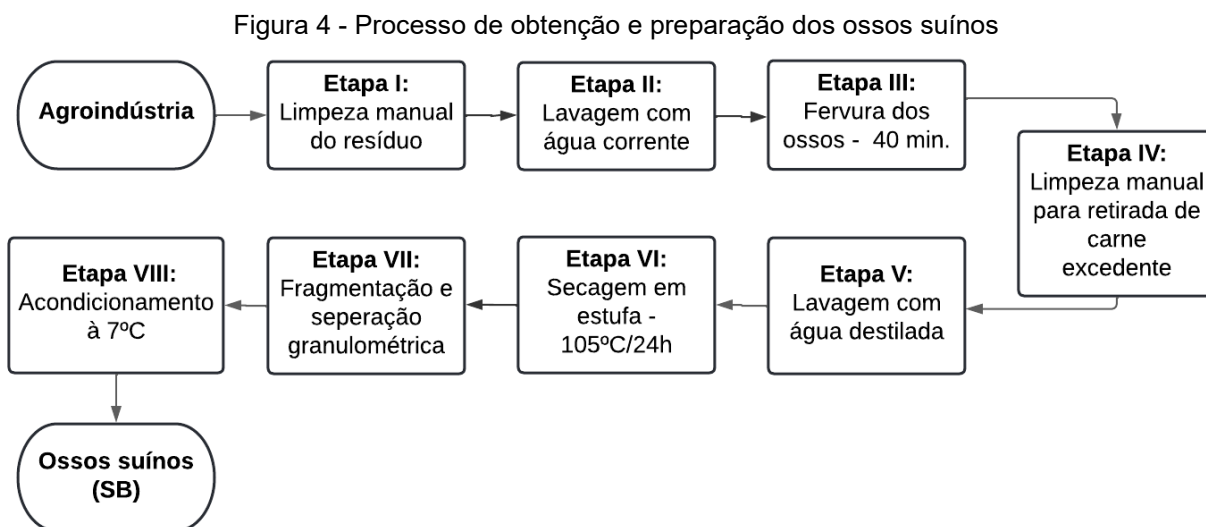
outras espécies. É determinado por uma metodologia padrão onde é quantificado mg de iodo adsorvido por grama de carvão. O resultado obtido pode ser utilizado como uma aproximação da área de superfície para alguns tipos de carvões ativados, porém, sem generalizações, uma vez que há interferentes como as condições de processamento, distribuição do volume dos poros e matéria-prima (ASTM, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR (OSSOS SUÍNOS)

Para a realização deste trabalho foram utilizados resíduos de ossos suínos gentilmente doados por um frigorífico industrial, localizado na região Oeste do Paraná, Brasil.

O resíduo foi recebido com um grande excedente de carne, com diâmetro médio de 15 a 100 mm e provenientes de diversas partes do animal (costela, fêmur, etc.). As etapas do procedimento de preparação do material precursor (ossos suínos) estão representadas por um fluxograma na Figura 4 e os aspectos visuais para cada etapa estão representados na Figura 5.



Fonte: Autoria própria.

Figura 5 - Preparação do material precursor: (a) resíduo de ossos recebidos; (b) ossos após limpeza manual; (c) ossos após fervura; (d) ossos após limpeza manual para retirada da carne excedente; (e) ossos após secagem em estufa a 105 °C; (f) acondicionamento dos ossos



Fonte: Autoria própria.

A preparação do material precursor iniciou-se com a realização de uma limpeza manual (raspagem), na qual consistiu na retirada do excesso de carne nos ossos. Em seguida, os ossos foram lavados em água corrente e consequentemente submetidos ao processo de fervura. Para tal, utilizou-se chapa aquecedora (Global trade, modelo GT-AMB20L) durante 40 minutos. Após este procedimento, os ossos passaram por uma segunda limpeza manual para remoção da carne residual. Posteriormente eles

foram lavados com água destilada e dispostos em bandejas de inox, as quais foram levadas à estufa por 24 horas a 105 °C para o processo de secagem.

Os ossos, previamente secos, passaram por uma fragmentação com o objetivo de obter frações menores diâmetros para melhor utilização no módulo experimental de pirólise existente no laboratório de Processos Químicos da UTFPR *campus* Toledo. Para tal, os ossos foram submetidos a choques mecânicos, utilizando-se barra de ferro. Em seguida, realizou-se a tamisação dos ossos, da qual o objetivo era separar as frações obtidas em três faixas: a faixa 1 (P-I) compreendeu as partículas com dimensões entre 4,75 - 12,7 mm; a faixa 2 (P-II) compreendeu as partículas (1,0 - 4,75 mm) e a faixa 3 (P-III) as partículas (<1,0 mm). Amostras das três faixas obtidas foram submetidas à análise imediata para posterior escolha de qual faixa granulométrica seria utilizada no processo de pirólise.

Após o tratamento e tamisação, o material foi denominado de ossos suínos (SB). O SB foi acondicionado em frascos de polietileno, em geladeira, à 7 °C, para evitar a degradação microbiológica do material.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS

3.2.1 Análise imediata

A análise imediata, que consiste na determinação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, foi realizada seguindo as normas ASTM D3173, D3174 e D3175, respectivamente. As análises foram realizadas em triplicatas e calculou-se os desvios-padrão.

Para determinação do teor de umidade no material precursor, utilizou-se cadinhos de porcelana com tampa previamente secos. Em seguida, pesou-se cerca de 1,0 g da amostra e a mesma foi submetida a secagem em estufa a 105 °C até obter peso constante. O cálculo do teor de umidade foi obtido através da Equação 1:

$$U\% = \left(\frac{m - m_1}{m} \right) \times 100 \quad (1)$$

U%: Teor de umidade em porcentagem; m: massa da amostra inicial (g); m1: massa da amostra após retirada da umidade (g).

Para a análise do teor de cinzas (TCZ), utilizou-se cadinhos previamente calcinados até 550 °C por uma hora e até 750 °C por duas horas. Fez-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, submetendo a amostra as mesmas condições de tempo e temperatura, desta vez, com cerca de 1,0 g do material precursor. O material foi levado ao dessecador até atingir temperatura ambiente para obtenção do peso final. O cálculo do teor de cinzas foi obtido através da Equação 2:

$$TCZ\% = \left(\frac{m_2}{m_1}\right) \times 100 \quad (2)$$

TCZ: teor de cinzas em %; m1: massa da amostra seca depois da determinação de material volátil (g); e m2: massa do resíduo após a incineração da matéria orgânica (g).

Para análise do material volátil (MV) foram utilizados cadinhos com tampas previamente calcinados a 950 °C por sete minutos. Em seguida, pesou-se cerca de 1,0 g do material precursor, e o mesmo foi levado ao forno mufla, também a 950 °C, por exatamente sete minutos. O material foi levado ao dessecador até atingir temperatura ambiente para obtenção do peso final. O cálculo do teor de materiais voláteis foi obtido através da Equação 3:

$$MV\% = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \times 100 \quad (3)$$

MV: teor de materiais voláteis em %; m1: massa da amostra seca em estufa (g); e m2: massa após o tratamento a 950 °C (g).

A determinação do teor de carbono fixo (TCF) é uma medida indireta, obtida através de um balanço de massa, com o cálculo da Equação 4, utilizando-se dos parâmetros previamente determinados.

$$TCF\% = 100 - (MV + TCz + U)\% \quad (4)$$

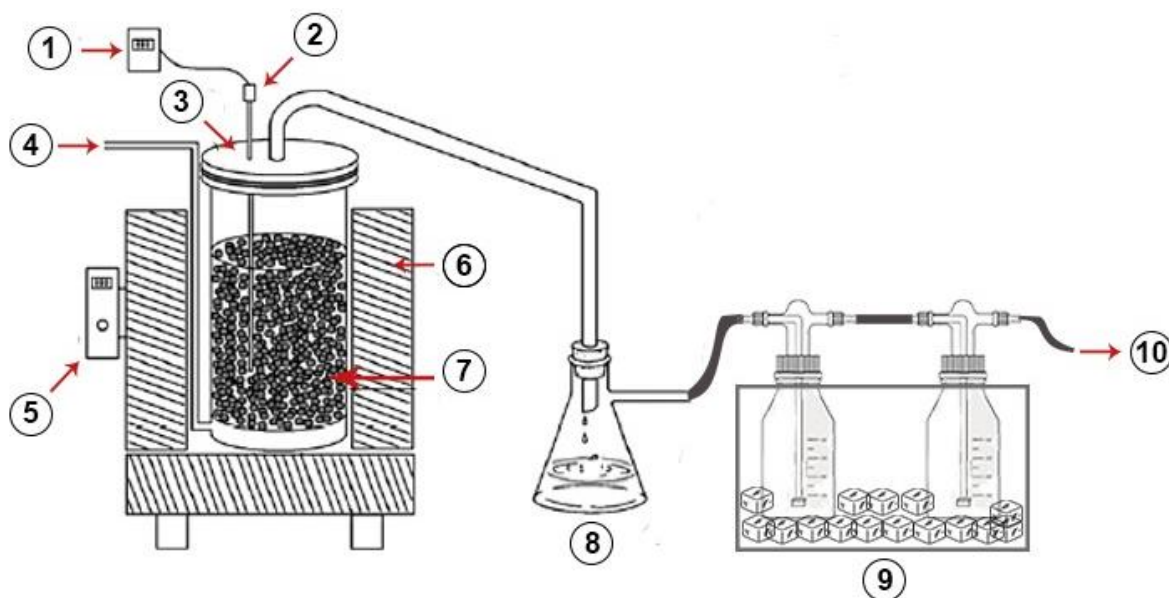
3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um analisador térmico simultâneo (PerkinElmer, modelo STA6000) com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de N_2 a 50 mL min^{-1} com aproximadamente 10 mg de amostra em cadinho de platina, faixa de 50 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 MÓDULO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram executados em um módulo experimental esquematizado na Figura 6.

Figura 6 – Módulo experimental de pirólise



Fonte: Adaptado de Gonçalves *et al.*, 2017.

Legenda: 1 – Indicador de temperatura, 2 - Termopar, 3 – Reator, 4 – Alimentação de gases (N_2 ou CO_2), 5 – Controle de temperatura do forno, 6 – Forno mufla, 7 – Ossos/Carvão, 8 – Kitassato, 9 – Conjunto de frascos lavadores de gás com banho de gelo, 10 - Saída da fase gasosa.

O módulo consiste de um forno de mufla com controle de temperatura, um reator cilíndrico de aço inoxidável de 75 mm de diâmetro e 300 mm de altura com

sistema de vedação e um sistema de injeção e controle de gases alimentado por cilindros de N₂ e CO₂. A temperatura dos ensaios foi monitorada através de um termopar introduzido no interior do reator.

Os gases provenientes da pirólise são conduzidos através de um sistema constituído de kitassato acoplado a um conjunto de frascos lavadores de gases com banho de gelo. Nestes é coletada a fase líquida (bio-óleo) condensada após o resfriamento, enquanto a fase gasosa é liberada para o ambiente.

3.4 PIRÓLISE / ATIVAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS

Para os experimentos de pirólise foram utilizadas a amostra P-III. Aproximadamente 100 g de ossos foram transferidos para o reator, no qual foi fechado e se fez passar um fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂ por aproximadamente 5 minutos para retirada do ar ambiente. O reator foi inserido no forno mufla e aquecido a uma taxa de aproximadamente 7 °C min⁻¹, sob o mesmo fluxo de N₂ até atingir as temperaturas pré-definidas (450; 550; 650; 750 e 850 °C), mantendo-se essas condições durante duas horas.

Após a pirólise, o reator foi resfriado sob fluxo de N₂ e a amostra, em temperatura ambiente, foi pesada e reservada para posteriores análises de caracterização. Para cada temperatura estudada, realizou-se a pirólise em duplicata.

Os rendimentos do sólido (biochar) e líquido foram calculados através das Equações 5 e 6, onde m é a massa de material utilizado e/ou obtido. A partir destes, o rendimento dos gases foi calculado através da diferença de massa em relação à quantidade inicial (Equação 7).

$$\text{Biochar (\%)} = \left(\frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{ossos}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Líquido (\%)} = \left(\frac{m_{\text{Líquido}}}{m_{\text{ossos}}} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{Gás (\%)} = 100 - \text{Biochar (\%)} - \text{Líquido (\%)} \quad (7)$$

Desta forma, as amostras de *biochar* (carvão) obtidas foram identificadas por SBC-450; SBC-550; SBC-650; SBC-750 e SBC-850. Para as amostras de líquido, fez-se referência às temperaturas de pirólise empregadas.

Para a etapa de ativação, cerca de 50 g do carvão pirolisado a 850 °C foram transferidos para o reator e aquecidos até 850 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de N₂. Atingida a temperatura, substituiu-se o N₂ por um fluxo de 100 mL min⁻¹ de CO₂, mantendo o sistema nessas condições por duas horas. Após a ativação, retornou-se o fluxo de N₂ até o interior do reator atingir uma temperatura inferior a 100 °C. Pesou-se a amostra após a mesma atingir temperatura ambiente.

Calculou-se a perda de massa resultante da ativação (*burn-off*) através da Equação 8.

$$Burn - off (\%) = \left(\frac{m_{carvão\ pirolisado} - m_{carvão\ ativado}}{m_{carvão\ pirolisado}} \right) \times 100 \quad (8)$$

A amostra ativada foi denominada de SBC-850A.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

O líquido proveniente da pirólise foi submetido a um processo simples de decantação, em repouso por 24 horas, para separação da fase orgânica (bio-óleo) e aquosa. Posteriormente, realizou-se a caracterização de ambas as fases. Para a nomenclatura, fez-se referência às temperaturas de pirólise aplicadas.

3.5.1 Massa específica - Método do Picnômetro

As amostras das fases orgânicas e aquosa foram submetidas a análise de massa específica através do método do picnômetro, o qual consiste na utilização de

vidraria volumétrica calibrada (picnômetro) e balança analítica. Neste caso, utilizou-se um picnômetro de 10 mL.

3.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Para a avaliação do pH, utilizou-se um pHmetro de bancada (MS Tecnopon, modelo mPA210) previamente calibrado. A medição através deste equipamento permitiu uma determinação direta, simples e precisa do pH.

3.5.3 Poder calorífico Superior

Para determinação do poder calorífico foi utilizada uma bomba calorimétrica da (IKA WORKS, modelo C – 2000), preparada conforme especificado na norma DIN 51900-1 (2005). Utilizou-se uma amostra de aproximadamente 0,65 g para todas as amostras, de ambas as fases (orgânica e aquosa).

3.5.4 Perda por evaporação

Aproximadamente 1,0 grama tanto da fase orgânica quanto da fase aquosa foram transferidas para cadinhos de porcelana e colocados em estufa de secagem (Solidsteel, modelo SSD 110) a 105 °C por 24 horas. As amostras foram resfriadas em dessecador e, em seguida, pesadas.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES DE OSSOS

Os carvões de ossos suínos obtidos nos experimentos de pirólise nas diferentes temperaturas, bem como o carvão ativado a 850 °C, foram submetidos à análises de caracterização físico-química conforme descrito nos itens que seguir.

Um carvão de ossos bovinos comercial (BC), utilizado como referência, foi submetido às mesmas análises de caracterização. O BC foi fornecido por uma empresa fabricante, situada na região Noroeste do Paraná.

Para realização dos experimentos, fez-se a tamisação das amostras produzidas afim de obter a mesma granulometria da amostra referência (14 - 28 mesh) (1,18 mm – 6,00 mm).

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura de bancada (Hitachi, modelo TM3000) equipado com filamento de tungstênio (W) emitindo em 5 kV e detector de elétrons retroespalhados (BSE). As amostras foram fixadas em fitas de cobre e as imagens foram geradas com magnificação de 50 a 500x.

3.6.2 Difração de Raio-X (DRX)

Os carvões pirolisados e o ativado sintetizados foram também caracterizados por difratometria de raio-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X de bancada (Rigaku, modelo Miniflex 600), equipado com ânodo de cobre. A análise foi realizada sob corrente de 15 mA, tensão de 40 kV, com varredura de 10 a 70 ° (2θ) e taxa de 10 ° (2θ) por minuto.

3.6.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho foi utilizado para identificar qualitativamente a composição química dos carvões através das bandas de absorção características dos grupos presentes nas amostras. Para tal, as amostras foram moídas e peneiradas passando pela peneira de 325 mesh (0,044 mm). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho (Perkin-Elmer – Spectrum 65) no módulo de ATR. A faixa de leitura foi de 500 – 4000 cm^{-1} , sendo cada espectro o resultado da média de 40 varreduras.

3.6.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para verificar o perfil de estabilidade térmica do carvão foi realizada a análise termogravimétrica para a amostra SBC-650. Para tal, utilizou-se um analisador térmico simultâneo (PerkinElmer, modelo STA6000) com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de N_2 a 50 mL min^{-1} com aproximadamente 10 mg de amostra em cadinho de platina, faixa de 50 a 900 $^{\circ}\text{C}$.

3.6.5 Análise Elementar

As amostras foram submetidas a um analisador elementar (Euro Vector, modelo Euro EA) para determinação das porcentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Para tal, foram utilizadas aproximadamente 1,0 mg de cada amostra. O equipamento consiste em um sistema com um ou dois reatores que realizam a combustão dinâmica e espontânea da amostra com uma subsequente separação cromatográfica. O gás comburente utilizado foi oxigênio, e o gás de arraste o hélio. Após a separação os gases de interesse foram detectados em um detector de condutividade térmica (TCD).

3.6.6 Poder calorífico Superior

Para determinação do poder calorífico foi utilizada uma bomba calorimétrica (IKA WORKS, modelo C-2000), preparada conforme especificado na norma DIN 51900-1. Utilizou-se uma amostra de aproximadamente 0,6 g para todas as amostras produzidas.

3.6.7 Ponto de Carga Zero – pHPCZ

Neste trabalho, os ensaios de pHpcz foram realizados em duplicata conforme metodologia descrita por Smičiklas; Onjia; Raičević, (2005). Para tal, cerca de 0,1 g de carvão foram adicionados em 20 mL de uma solução aquosa de KNO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob 8 diferentes pontos de pH inicial (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11), ajustados com KOH e HNO_3 . As amostras permaneceram em agitação de 150 rpm a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Após esse tempo de contato, foi medido o pH de equilíbrio.

3.6.8 Número de iodo

A determinação do número de iodo foi realizada conforme a norma MB-3410 (ABNT, 1991). Após a moagem em almofariz e pistilo, o passante na peneira n° 325 foi seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Cerca de 2 g da amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL — com boca esmerilhada, previamente seco a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos — e adicionado 10 mL de ácido clorídrico 1:5 agitando até umedecer a amostra.

A solução permaneceu em ebulição em chapa de aquecimento por 30 segundos, seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Adicionou-se precisamente 100 mL de solução iodo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, agitou-se vigorosamente o frasco fechado por 30 segundos e imediatamente após a agitação, filtrou-se a solução por gravidade, em béquer de 250 mL rejeitando os primeiros 20 a 30 mL do filtrado.

Precisamente 50 mL do filtrado homogeneizado foram transferidos para um frasco erlenmeyer de 250 mL e titulado com solução de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até o surgimento de coloração levemente amarelada. Em seguida, adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até desaparecimento da coloração azul. O número de iodo foi calculado conforme procedimentos da norma MB-3410, representando-se a massa de iodo removida por grama de adsorvente (carvão de ossos).

3.6.9 Teor de cinzas

Para a análise do teor de cinzas (TCZ), utilizou-se cadinhos previamente calcinados até $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora e até $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas. Usou-se aproximadamente 1,0 g da amostra e seguiu-se os procedimentos finais conforme item 3.2.1 e calculado através da Equação 3 já apresentada na página 34.

3.7 TESTE DE ADSORÇÃO

Para o teste de adsorção foi utilizado um corante têxtil fornecido por uma empresa da região Oeste do Paraná. De acordo com a ficha de segurança sobre o produto, o componente principal é o preto reativo 5 (RB5) e suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características físico-químicas do corante têxtil preto reativo 5

Características	
Classe química	Reativo azo
Componente principal	Reactive Black 5
Número do CAS	17095-24-8
Fórmula molecular	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$
Peso molecular (g mol^{-1})	991,82

Fonte: Purevsuren *et al.* (2014) e Xis-Ene (1996).

Para os ensaios de adsorção, utilizou-se frascos erlenmeyer de 125 mL dos quais foram colocados aproximadamente 0,2 g (base seca) dos materiais (carvões de ossos suínos e bovinos) e 50 mL de uma solução de corante RB5 cuja concentração foi de 200 mg L⁻¹ com pH inicial de 7,38.

Os frascos foram colocados em um shaker e permaneceram sob agitação de 150 rpm a 35 °C por 96 horas.

A determinação da concentração do corante foi realizada a partir da curva analítica das soluções de corante obtida no comprimento de onda de maior absorbância (597 nm) (BAZRAFESHAN *et al.*, 2014), utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (Kasuki, modelo IL-0082). A quantidade adsorvida do corante por adsorção foi calculada através Equação 9.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (9)$$

em que q é a quantidade em mg de RB5 adsorvida por grama de material adsorvente; C₀ é a concentração inicial de corante, em mg L⁻¹; C_f é a concentração de corante após a adsorção, em mg L⁻¹; V é o volume da solução, em L; e m é a massa do adsorvente, em g (JOZWIAK *et al.*, 2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR (OSSOS SUÍNOS)

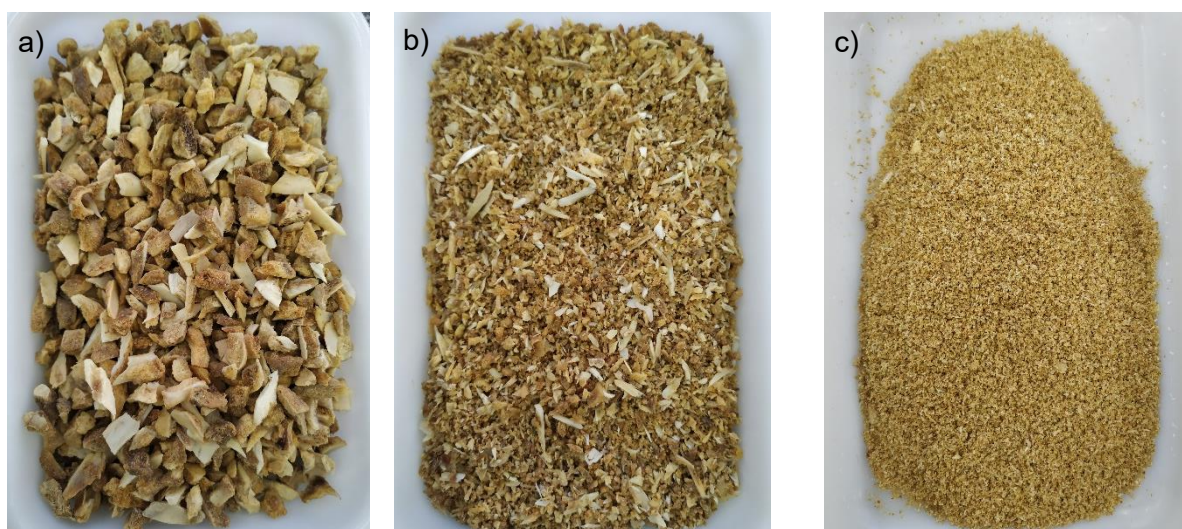
O material precursor foi obtido conforme metodologia apresentada no item 3.1 e os resultados dos rendimentos e aspectos visuais das frações granulométricas obtidas estão representadas na Tabela 5 e Figura 7, respectivamente.

Tabela 5 - Rendimento dos ossos suínos (SB)

Amostras	Partículas (p em mm)	Quantidade (g)	Rendimento (%)
P - I	4,75 < p < 12,7	3200	82,52
P - II	1 < p < 4,75	550	14,18
P - III	p < 1	128	3,30

Fonte: Autoria própria.

Figura 7 - Aspectos visuais das diferentes faixas granulométricas dos ossos suínos (SB) obtidas: (a) P-I; (b) P-II e (c) P-III



Fonte: Autoria própria.

O material precursor foi caracterizado através da análise imediata (teor de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo) e análise termogravimétrica, a fim de

verificar, respectivamente, a composição total aproximada e para identificação da perda de massa dos ossos suínos utilizados em função da temperatura de pirólise.

A Tabela 6 apresenta o valor médio e os desvios-padrão da análise imediata para cada faixa granulométrica obtidas.

Tabela 6 - Análise imediata dos ossos suínos (SB)

	P - I	P - II	P - III
Umidade (%)	3,61±0,80	3,13±0,18	3,10±0,17
Voláteis (%)	48,40±7,16	50,29±0,17	48,29±0,94
Cinzas (%)	43,10±6,50	42,62±0,12	43,10±0,12
Carbono fixo (%)	4,89±1,00	3,96±1,12	5,51±0,98

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que as três amostras apresentaram resultados semelhantes entre si.

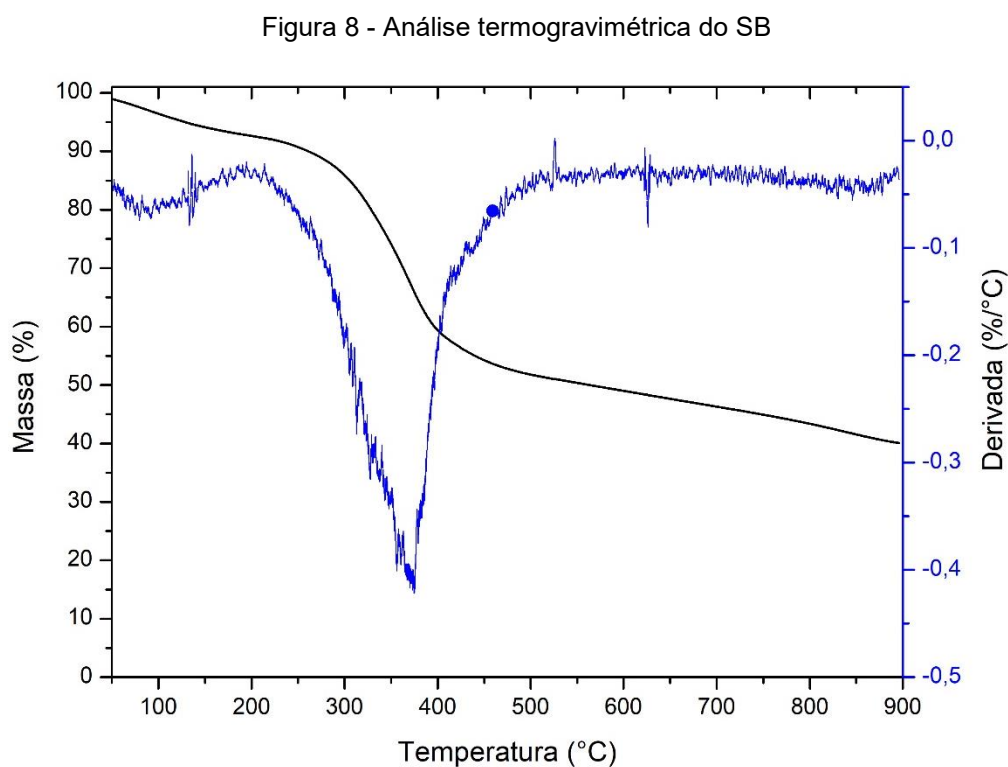
Para o teor de umidade, encontrou-se aproximadamente 3%, bem como, um valor relativamente baixo para o teor de carbono fixo (<5,5%). Souza (2010) relata em seu estudo sobre pirólise de ossos de gado que em torno de 5% da perda de massa está relacionado a umidade e normalmente encontra-se baixo teor de carbono nos ossos.

O teor de voláteis apresentou média de 49%, valor este, inferior ao encontrado por Zhang; Ma; Yan (2018), no qual reportaram um valor de 57,29% ao estudar a influência da carne e ossos de porco nas características dos produtos do processo de pirólise. No entanto, Perondi *et al.* (2018) e Purevsuren *et al.* (2004) obtiveram em seus estudos valores de 39,33% e 28,9% para ossos de gado, respectivamente. Componentes carbônicos de baixo peso molecular encontrados no material precursor (ossos suínos) volatilizam a uma determinada temperatura durante o processo de pirólise. Esse material volátil pode estar associado à presença de proteína e resíduos de colágeno incrustados nos ossos (SOUZA, 2010).

Na determinação do teor de cinzas, observou-se um percentual de aproximadamente 43%. Valores próximos foram relatados por outros autores: Zhang; Ma; Yan (2018) (39,30%) para ossos suínos, Perondi *et al.* (2018) (57,21%) e Purevsuren *et al.* (2004) (64,70%) para ossos de gado. Embora a heterogeneidade dos resultados encontrados em relação ao teor de cinzas, esses valores condizem

com a composição mineral dos ossos, uma vez que eles são formados basicamente por hidroxiapatita, carbonatos e baixos teores de material orgânico, reportam Iriarte-Velasco *et al.* (2015) e Rojas-Mayorga *et al.* (2015).

Para corroborar com a análise imediata, a Figura 8 mostra o perfil termogravimétrico (TGA) para os ossos suínos (SB) e suas respectivas regiões de perda de massa.



O perfil de TGA para os ossos suínos coincide com outros relatados na literatura para ossos de animais (Patel *et al.*, 2015, Dimović *et al.*, 2009; Iriarte-Velasco *et al.*, 2016). A perda de massa é caracterizada por dois picos. O primeiro compreende cerca de 10% de perda de massa, na faixa de temperatura de 50 a 200 °C. Segundo Iriarte-Velasco *et al.* (2015), esta perda é atribuída à evaporação da água adsorvida e de alguns componentes da matéria volátil. Já a segunda etapa (cerca de 30% de perda de massa) observada entre 200 e 400 °C, é atribuída à evaporação de compostos orgânicos de baixo peso molecular e/ou à decomposição do colágeno.

Uma perda de massa adicional ocorreu gradativamente de 500 a 900 °C, na qual pode estar relacionada à decomposição do carbonato (Patel *et al.*, 2015).

4.2 PIRÓLISE / ATIVAÇÃO DOS OSSOS SUÍNOS

Na Tabela 7 são apresentados os rendimentos dos produtos da pirólise dos ossos suínos obtidos em diferentes temperaturas. Observa-se que o produto de maior rendimento nas temperaturas estudadas foi o biochar (carvão) (51,36% a 56,22%), em seguida o líquido (27,89 a 30,94%) e por último a fração de gases (13,26% a 18,34%).

Tabela 7 - Rendimentos dos produtos da pirólise obtidos em diferentes temperaturas

Amostra	Rendimentos (% em massa)		
	Biochar	Líquido	Gás
SBC-450	56,22±0,06	30,52±0,39	13,26±0,33
SBC-550	54,26±1,30	32,32±2,43	13,42±1,12
SBC-650	53,82±1,04	27,89±1,22	18,29±2,26
SBC-750	52,11±1,09	29,55±0,01	18,34±1,07
SBC-850	51,36±1,49	30,94±1,71	17,68±1,06

Fonte: Autoria própria.

Vamvuka *et al.* (2018) estudou a utilização de farinha de carne e ossos no processo de pirólise nas temperaturas de 450 a 650 °C e encontrou rendimentos os quais corroboram com este estudo. Observaram que um aumento na temperatura de pirólise resultou em uma pequena redução do rendimento do carvão, demonstrando que, devido à decomposição térmica, há uma eliminação das espécies voláteis. No entanto, a proporção de gás foi menor, diferente deste estudo, onde a proporção de gás também aumentou com a temperatura, revelando uma estrutura orgânica instável, no qual, de acordo com Rojas-Mayorga *et al.* (2015), infere-se ocorrer um alto craqueamento secundário de vapores de pirólise.

Rojas-Mayorga *et al.* (2015) trabalharam com cinco diferentes temperaturas de pirólise (650 a 1000 °C) para produção de carvão de ossos de gado e obtiveram valores de rendimentos que variaram de 66,07% a 76,49%, os quais corroboram com este estudo, sugerindo que as condições de pirólise avaliadas não tiveram um impacto relevante no rendimento do carvão de ossos.

Uma fração da amostra pirolisada a 850 °C foi submetida a ativação sob fluxo de CO₂ e apresentou perda de massa (*burn-off*) de 10,50%. Esse baixo valor

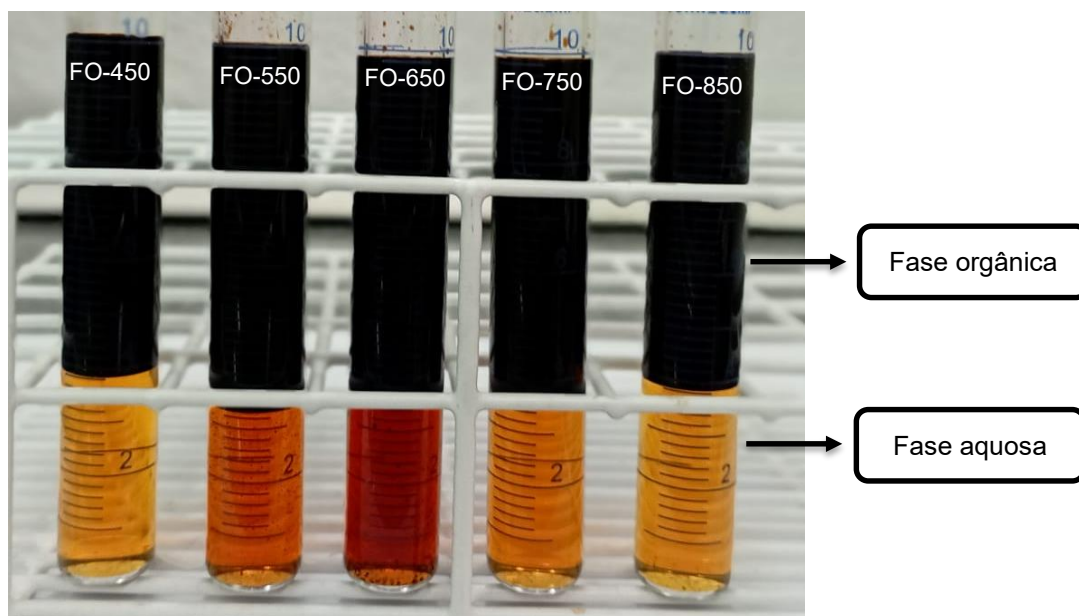
encontrado para o *burn-off* condiz com o baixo teor de carbono fixo dos ossos suínos utilizados. De acordo com Costa (2007), valores inferiores a 20% para o *burn-off* não é considerado um bom indicativo de desenvolvimento da área superficial.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

4.3.1 Líquido pirolítico

O aspecto visual do líquido pirolítico após a separação entre fase orgânica (bio-óleo) (63%) e fase aquosa (37%) é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Aspectos visuais do líquido pirolítico obtidos nas diferentes temperaturas de pirólise



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 8 mostra as propriedades físico-químicas das fases aquosas e orgânicas (bio-óleo) coletadas como resultado da fração líquida do processo de pirólise.

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas das fases orgânica (FO) e aquosa (FA) obtidas em diferentes temperaturas de pirólise

Amostra	Propriedades físico-químicas			
	Massa específica (g mL ⁻¹)	Poder calorífico superior (kJ g ⁻¹)	pH	Perda por evaporação a 105 °C (%)
FO-450	1,079	38,38	9,56	30,76
FO-550	1,097	37,68	9,38	26,42
FO-650	1,117	36,69	9,07	22,88
FO-750	1,087	39,99	9,42	26,63
FO-850	1,086	38,83	9,31	25,68
FA-450	1,291	*	9,38	87,74
FA-550	1,295	*	9,30	85,15
FA-650	1,288	*	9,24	81,81
FA-750	1,309	*	9,44	87,72
FA-850	1,295	*	9,34	88,32

Fonte: Autoria própria. *Sem ignição.

Os bio-óleos produzidos no processo de pirólise dos ossos suínos apresentaram coloração marrom-escura e homogênea, além de um forte e característico odor de fumaça. A fase aquosa apresentou coloração marrom avermelhada transparente e um forte cheiro de amônia, provavelmente devido a compostos de nitrogênio provenientes da proteína do material precursor.

Quanto a massa específica, observa-se homogeneidade nos valores tanto para fase orgânica quanto para fase aquosa. Embora o extrato aquoso tenha sido superior à fase orgânica, esses valores podem ser considerados dentro do padrão de densidade de outros bio-óleos provenientes de diversos precursores (1,000 g mL⁻¹ a 1,300 g mL⁻¹) (SHAH *et al.*, 2021).

A faixa de pH tanto do bio-óleo quanto da fase aquosa apresentaram valores de caráter básico, sugerindo que tal característica também esteja relacionada a matriz proteica dos ossos suínos. Cascarosa *et al.* (2011) estudando as características de líquidos e sólidos da pirólise da farinha de carne e ossos de gado encontraram valores de pH na faixa de (7,5 - 9,7), corroborando com os valores encontrados neste trabalho. Esse fato, segundo os autores, sugere que a fase aquosa pode ser utilizada como fertilizante líquido.

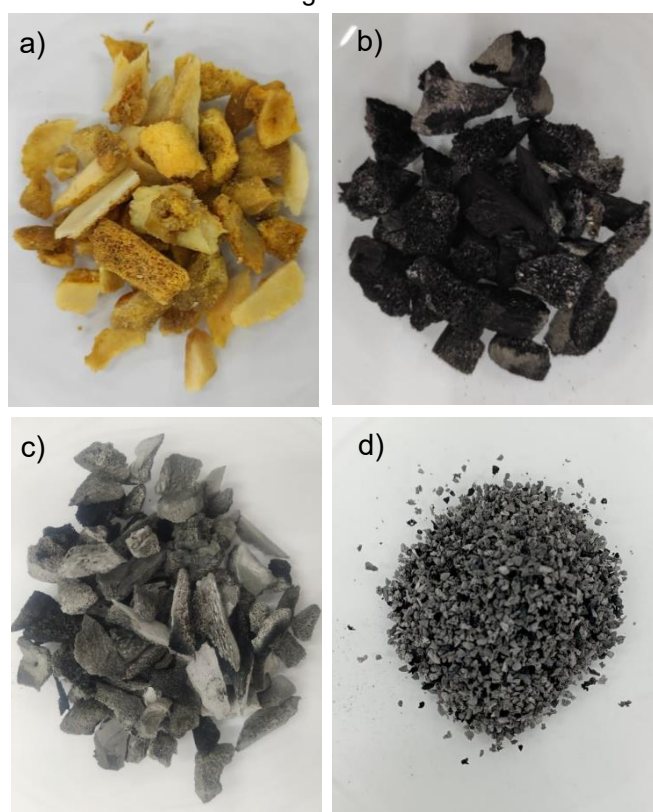
O poder calorífico da fase orgânica (bio-óleo) apresentou valores entre 36,69 e 39,99 kJ g⁻¹. Segundo Oasmaa e Czernik (1999), o poder calorífico esperado para bio-óleos provenientes de biomassas encontram-se entre 13,00 e 18,00 MJ g⁻¹.

Xiu *et al.* (2010) estudaram sobre pirólise hidrotérmica de dejetos suínos para obtenção de bio-óleo e relataram um poder calorífico de 36,05 MJ kg⁻¹. Segundo os autores, o bio-óleo obtido quando comparado com o óleo pesado derivado do petróleo (40,00 MJ kg⁻¹) é indicando para utilização como combustível de caldeira além de grande potencial para serem utilizados como fonte energética renovável.

4.3.2 Carvões de ossos

Os aspectos visuais dos ossos suínos, carvões obtidos após a pirólise, ativação e tamisação são apresentadas na Figura 10 (a), (b), (c) e (d).

Figura 10 - Aspectos visuais dos ossos suínos e carvões obtidos após a pirólise e ativação (a) Ossos suínos seco, (b) Carvão de ossos pirolisado, (c) Carvão de ossos ativado e (d) Carvão de ossos granulado.



Fonte: Autoria própria

Na imagem dos ossos secos (a), observa-se a estrutura porosa, característica do osso esponjoso e algumas partículas de ossos compactos. Após passar pelo processo de pirólise (b) e ativação (c), o material conservou aproximadamente a mesma forma e tamanho das partículas. As amostras de carvões pirolisadas e ativada passaram por um processo de tamisação (d) para que as partículas compreendessem a granulometria entre 14 e 28 mesh (1,18 mm – 6,00 mm).

À medida que a temperatura de pirólise aumenta, observou-se que ocorre uma transição na cor das amostras de carvão ósseo. A cor do osso cru era amarelo claro, mas durante o tratamento térmico em temperaturas de 650 a 850 °C, a cor do carvão passa a ter além da coloração preta, algumas partículas na cor cinza.

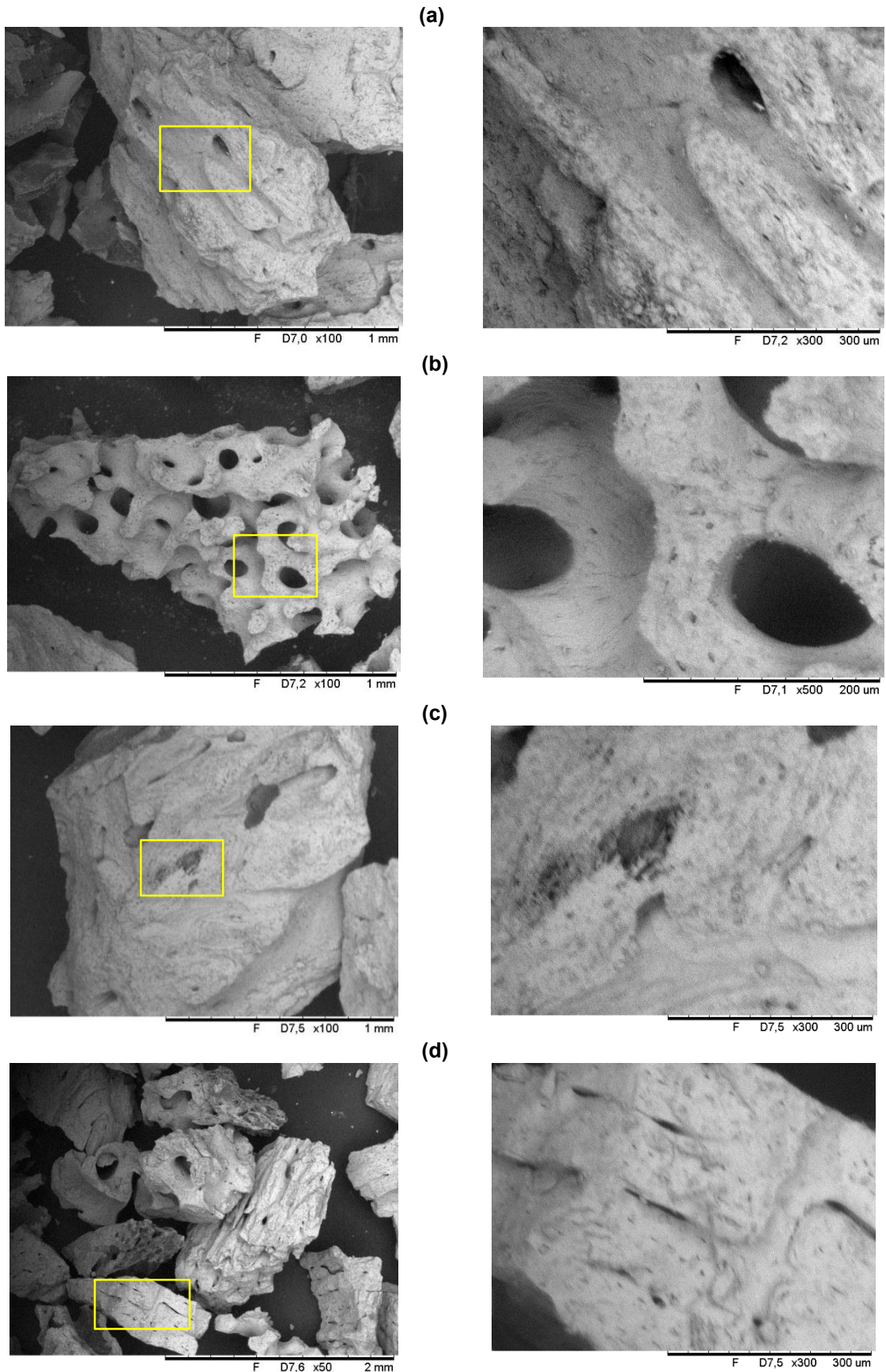
De acordo com a literatura, essas alterações de cor estão associadas à degradação térmica da matriz orgânica (colágeno) do carvão de ossos com a temperatura. Por outro lado, cores mais escuras indicam a remoção incompleta de compostos orgânicos, a cor resultante é do carbono elementar presente na estrutura inorgânica (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015).

O carvão ativado de ossos de suínos ativado (SBC-850A) apresentou além de uma cor predominantemente cinza, algumas partes de coloração preta e branca, conforme pode ser visualizado na Figura 10. Segundo Rojas-Mayorga *et al.* (2015), às áreas de coloração branca sugerem a eliminação completa da matéria orgânica do material, logo, pode-se inferir um alto teor de cinzas no material obtido.

A morfologia dos carvões foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias são apresentadas nas Figuras 11 e 12, nas ampliações de 50, 100, 300 e 500x.

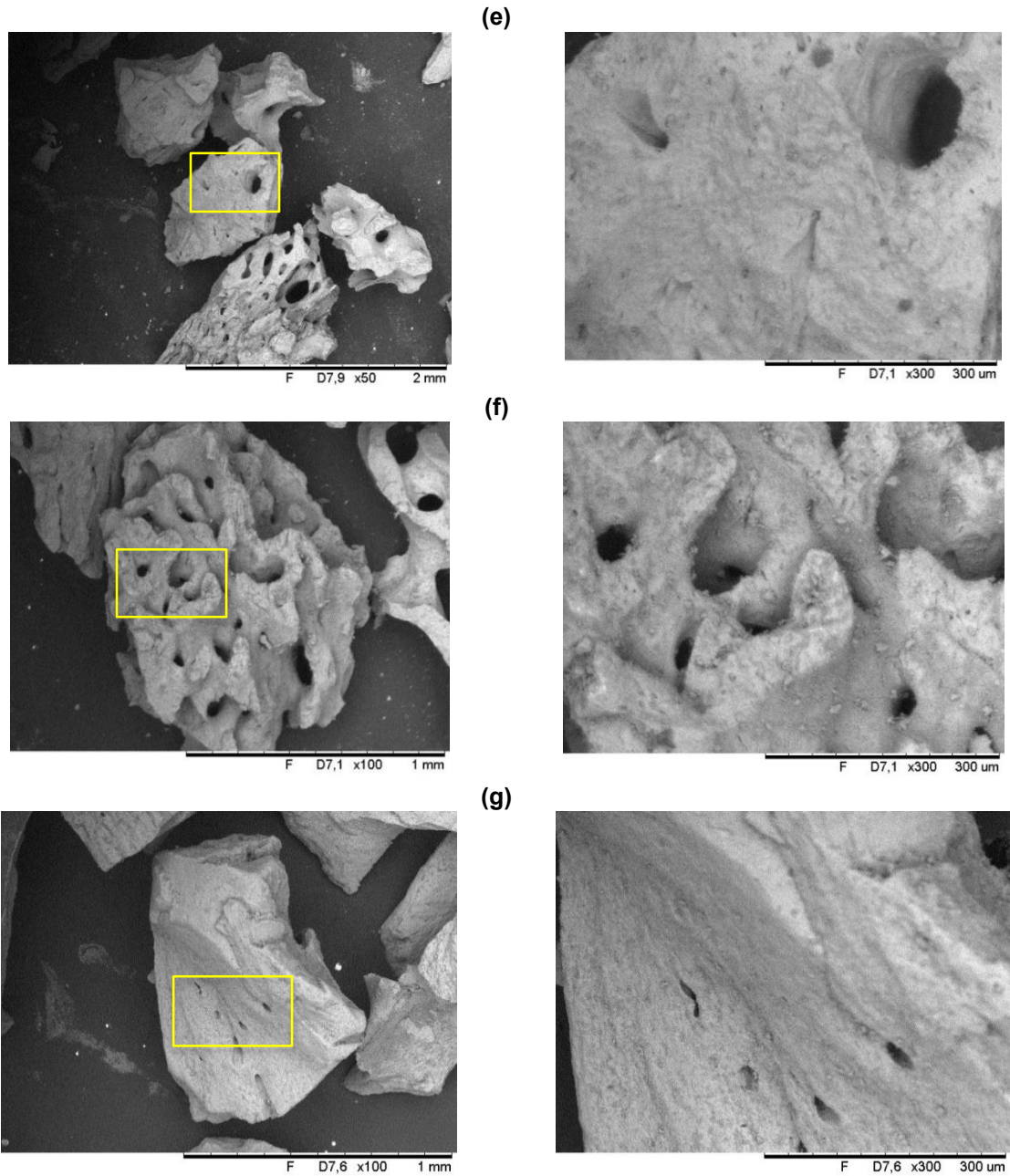
As micrografias das amostras de SBC pirolisadas nas diferentes temperaturas, SBC-850A e o BC apresentaram forma irregular e uma estrutura porosa proveniente de diferentes partes dos ossos, como as partes esponjosas e densas. Nota-se também poros de maior diâmetro, característicos dos ossos. Segundo Wang *et al.* (2019), a reação de pirólise pode alterar significativamente a morfologia microscópica do osso suíno e aumentar sua área de superfície e volume de poros, melhorando assim a capacidade de adsorção.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de ossos bovino e suínos: (a) SBC-450, (b) SBC-550, (c) SBC-650, (d) SBC-750. A parte destacada está ampliada na imagem ao lado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura dos carvões de ossos suínos: (e) SBC-850, (f) SBC-850A e (g) BC. A parte destacada está ampliada na imagem ao lado (continuação).



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 9 apresenta as propriedades físico-químicas dos carvões pirolisados nas diferentes temperaturas, o carvão ativado a 850 °C sob fluxo de CO₂ e o carvão de ossos bovinos (BC) utilizado como referência.

Tabela 9 - Propriedades físico-químicas para os carvões pirolisados em diferentes temperaturas, o carvão ativado e o carvão de ossos bovinos (BC)

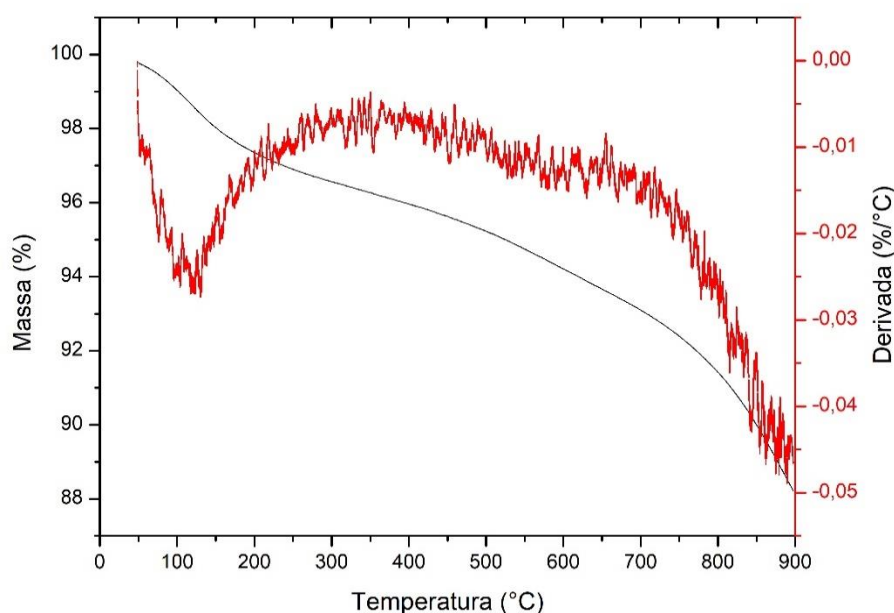
Propriedades	Amostras						
	SBC-450	SBC-550	SBC-650	SBC-750	SBC-850	SBC-850A	BC
Poder Calorífico Superior (kJ g ⁻¹)	4,18	3,41	3,17	3,23	3,16	*	3,05
Cinzas (%)	79,10	80,58	83,92	84,76	88,52	99,13	82,32
C (%)	10,27	6,34	8,75	10,20	4,35	1,05	6,81
H (%)	0,83	0,74	0,56	0,47	0,17	0,04	0,41
N (%)	1,52	0,71	1,38	1,69	0,67	1,19	0,43
S (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Número de iodo (mg g ⁻¹)	136,48±3,79 ^b	126,94±0,92 ^c	142,13±2,21 ^b	166,09±0,66 ^a	192,68±1,72 ^d	49,99±1,28 ^e	163,72±1,96 ^a

Fonte: A autoria própria. *Sem ignição. Varáveis seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

De acordo com a Tabela 9, percebe-se que os carvões produzidos apresentaram baixo poder calorífico superior (PCS). A análise elementar por sua vez, contribuiu para com os resultados do PCS, confirmando os baixos valores de carbono e hidrogênio, elementos estes que influenciam positivamente para o poder calorífico (OBERNBERGER; BRUNNER; BARNTHALER, 2006).

A análise termogravimétrica foi realizada com intuito de monitorar o perfil de estabilidade térmica do carvão e é apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Análise termogravimétrica do SBC-650



Fonte: Autoria própria.

Para a amostra analisada (SBC-650), observou-se uma perda de massa de 3% até aproximadamente 100 °C associada à perda de umidade. Na região em torno de 600 a 900 °C é perceptível uma segunda perda de massa de 9%.

Segundo Crelling *et al.* (1992) a degradação térmica do carvão apresenta um último evento referente à combustão do carbono fixo, confirmando a queima de um teor de carbono fixo relativamente baixo e já encontrado no material precursor (SB) através da análise imediata.

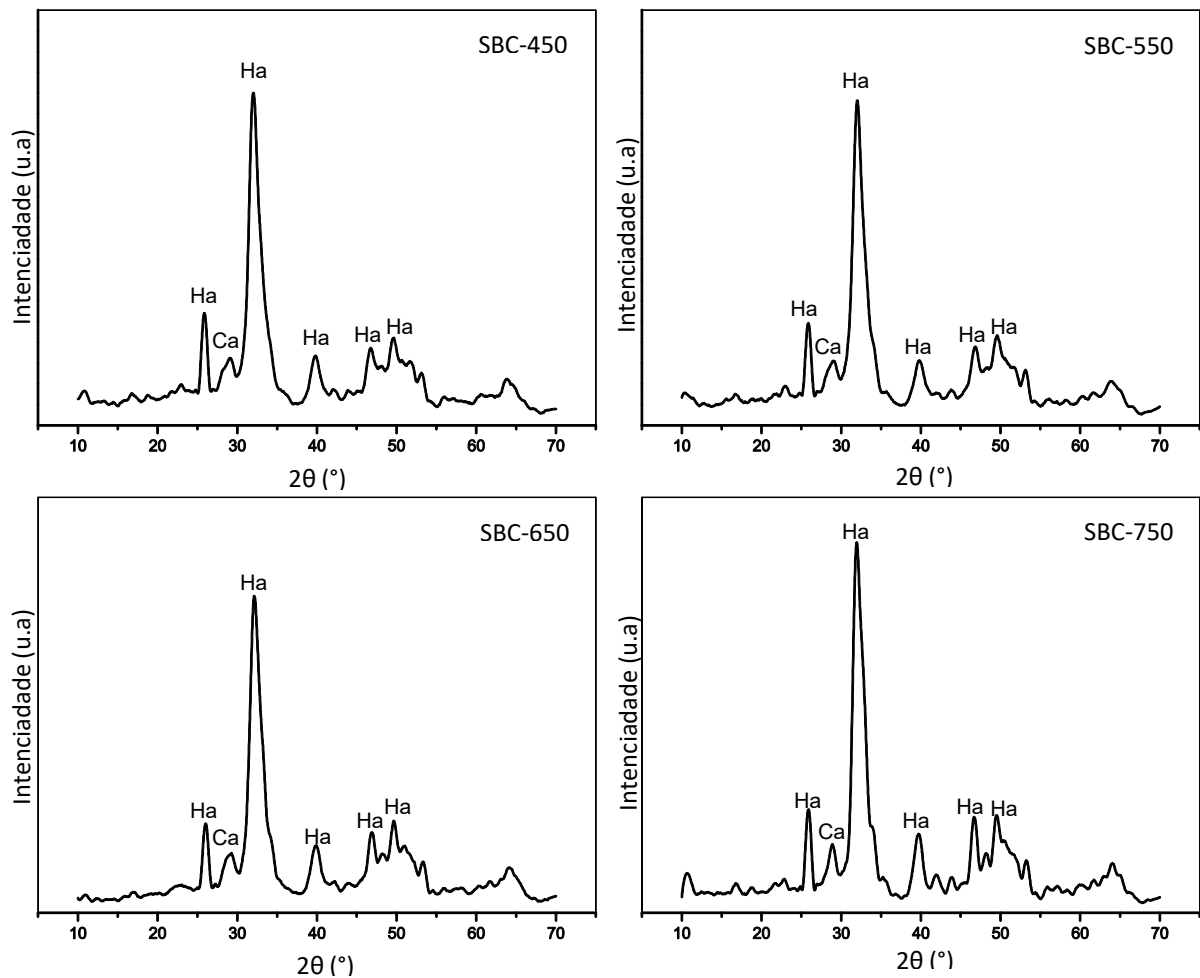
Neste contexto, a análise térmica também corrobora com a análise do poder calorífico Superior (Tabela 9), pois os valores de carbono fixo e material volátil influenciam diretamente nos resultados do PCS (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005).

Percebe-se que os valores de número de iodo tendem a um aumento gradativo, o que pode estar relacionado com o aumento da temperatura de pirólise. Nota-se que o SBC-850A apresentou baixo número de iodo, provavelmente pela quantidade de cinzas que o material apresenta devido a oxidação por CO_2 no processo de ativação e o baixo teor de carbono fixo, conforme análise elementar.

Souza (2010) realizou testes preliminares de pirólise/ativação com CO_2 em tempos de 60, 90 e 120 minutos a 850°C , e obteve apenas cinzas, bem como, baixos valores de número de iodo, demonstrando que o CO_2 oxidou todo o carbono presente na amostra.

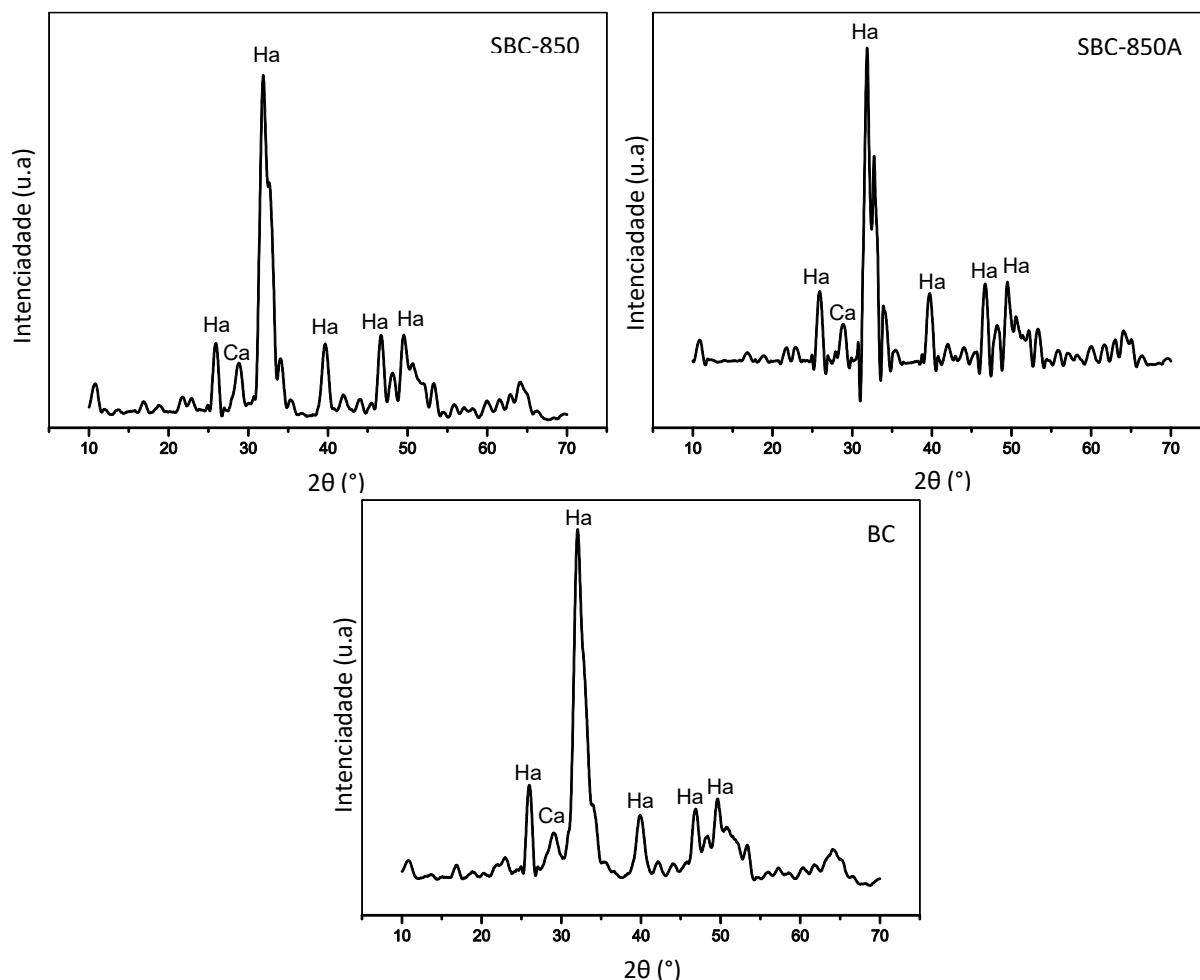
Para a análise de DRX, as Figura 14 e 15 apresentam os difratogramas de raios-X para as amostras de carvões estudadas neste trabalho.

Figura 14 - Difratograma de Raio-X para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos. Ca: calcita; Ha: hidroxiapatita



Fonte: Autoria própria.

Figura 15 - Difratoograma de Raio-X para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos. Ca: calcita; Ha: hidroxiapatita (continuação).



Fonte: Autoria própria.

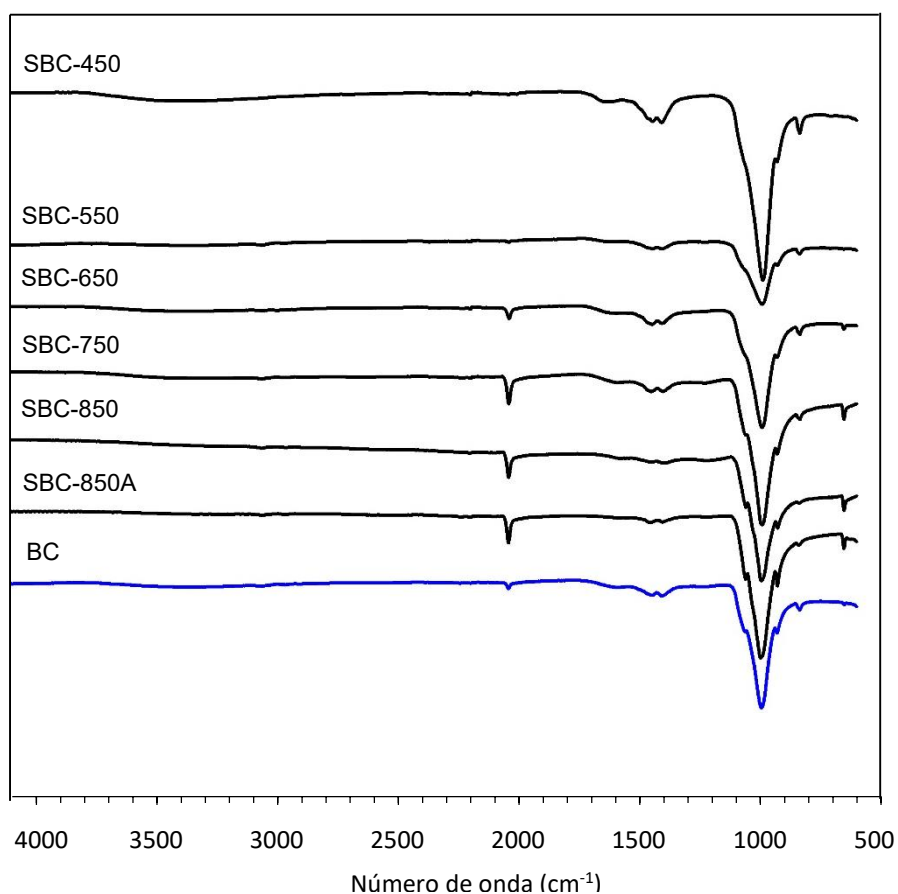
Os picos observados em 2θ igual a $25,9^\circ$, 32° e $49,63^\circ$ são atribuídos a hidroxiapatita, principal constituinte inorgânico dos ossos (Wang *et al.*, 2019). Além disso, o pico de baixa intensidade em 2θ igual a $29,4^\circ$ é indicativo da presença de calcita (CaCO_3) e dióxido de silício presente na amostra, provavelmente devido à presença de CO_2 no forno durante o processo de produção (RIBEIRO, 2011; WANG *et al.*, 2019).

Apesar de todas as amostras apresentarem os mesmos planos cristalográficos, percebe-se diferentes graus de cristalinidade das amostras em relação à temperatura de carbonização. As amostras SBC-750, SBC-850 e SBC-850A mostram picos de difração mais estreitos e relativamente mais intensos, o que indica que o grau de cristalinidade da amostra seja favorecido quando há um aumento na temperatura de pirólise. De acordo com Rojas-Mayorga *et al.* (2015) pode-se presumir que as

mudanças na cristalinidade das amostras pode estar associada com a perda de carbono elementar presente na estrutura inorgânica, favorecendo assim o rearranjo dos átomos de hidroxiapatita.

A análise do espectro no infravermelho do carvão de ossos suínos apresentaram bandas características da hidroxiapatita (fase majoritária no carvão e principal constituintes dos ossos) assim como o de ossos bovinos (BC), conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativados e para carvão de ossos bovinos



Fonte: Autoria própria

A sutil banda na região de 3323 cm^{-1} na amostra SBC-450 e BC sugere a presença de grupos hidroxila referente a umidade das amostras, bem como aos grupos OH presentes na estrutura da hidroxiapatita. Para todas as amostras, nas regiões de 1014 e 695 cm^{-1} , é presumível identificar bandas do grupo fosfato (KOUTSOPOULOS, 2002). A banda em 1620 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração C=O, correspondente à fase orgânica presente nos ossos (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2013).

Por fim, atribui-se as bandas em 870 e 1410 cm^{-1} ao modo de alongamento (C-O) característico do íon carbonato (IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2014).

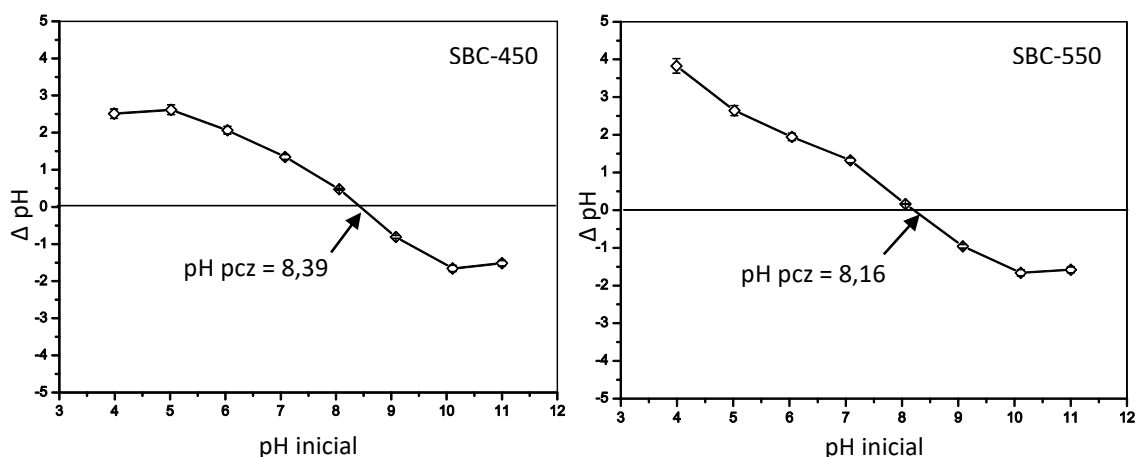
Estas bandas são consideradas características da hidroxiapatita e também foram encontradas por Rojas-Mayorga *et al.* (2015), que analisaram ossos crus e sintetizados em diferentes rotas de síntese submetendo-os a diferentes temperaturas.

Segundo Fowler (1974); Colthup; Daly e Wiberley (1975), a banda observada em 2000 cm^{-1} pode ser atribuída a um sobretom harmônicos $2\nu_3$ ou ao modo de combinações de componentes ν_3 referente ao estiramento assimétrico $\text{C}\equiv\text{N}$. Conforme há um aumento na temperatura de pirólise, percebe-se que a intensidade dessa banda aumenta, onde, pode-se inferir que há formação de tripla ligação entre o carbono e o nitrogênio ($\text{C}\equiv\text{N}$) à medida em que há diminuição de hidrogênio na estrutura do carvão, fato este que pôde ser observado na análise elementar apresentada na Tabela 9.

Ainda sobre a influência da temperatura de pirólise, Wang *et al.* (2019) ao estudar a pirólise de diferentes partes do porco, percebeu que a banda característica em 2000 cm^{-1} , reflete a melhora da cristalinidade do material, corroborando com os resultados de DRX apresentados anteriormente.

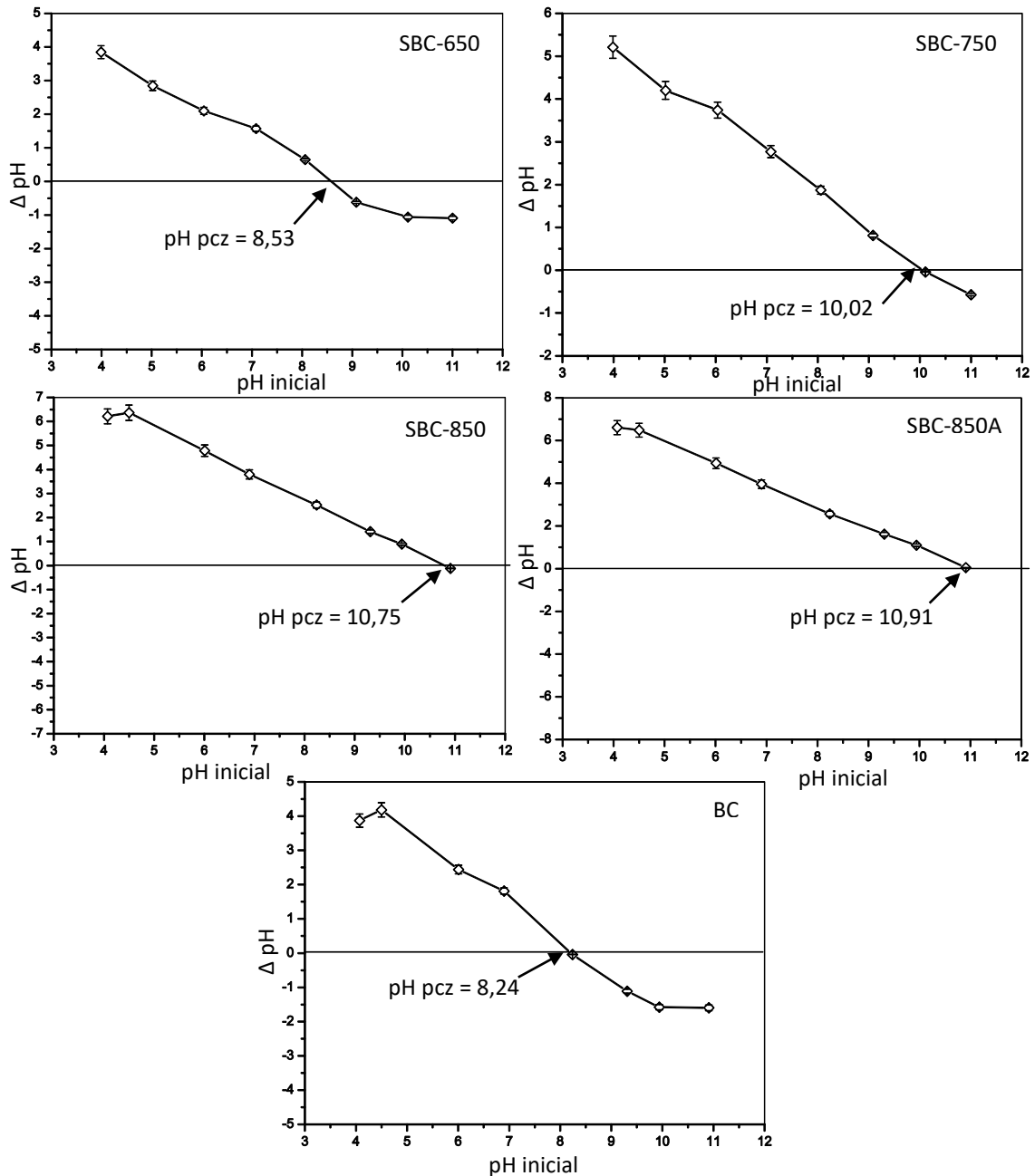
Nas Figuras 17 e 18 é apresentado o ΔpH versus o pH inicial para as amostras de carvões de ossos suínos pirolisados em diferentes temperaturas, o carvão de ossos ativado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e o carvão de ossos bovinos utilizado como referência.

Figura 17 - ΔpH versus pH inicial para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativado e carvão de ossos bovinos



Fonte: Autoria própria

Figura 18 – Δ pH versus pH inicial para os carvões de ossos suínos, carvão de ossos suínos ativado e carvão de ossos bovinos (continuação)



Fonte: Autoria própria

As amostras SBC-450, SBC-550, SBC-650 e o BC apresentaram um pH_{PCZ} de 8,24 a 8,53. Já para as amostras SBC-750; SBC-850 e SBC-850A, houve um aumento dos valores de pH_{PCZ} (10,02; 10,75 e 10,91 respectivamente). Os resultados apresentados estão de acordo com outros estudos relatados na literatura (DIMOVIĆ *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2016; MEDELLÍN-CASTILLO *et al.*, 2007, 2014), dos quais os autores reportaram valores de pH_{PCZ} entre 8 e 10,80.

Dimović *et al.* (2009) realizou um comparativo com amostras de ossos de animais tratados em diferentes temperaturas (400, 600, 800 e 1000 °C) para remoção de Co^{2+} e verificou que os valores de pH_{PCZ} foram consideravelmente altos para as amostras carbonizadas a 800 e 1000 °C (10,15 e 10,00, respectivamente) devido à presença de CaO e MgO nas amostras.

Dessa forma, todas as amostras nesse presente trabalho, indicaram superfície com propriedades alcalinas, o que já se esperava, devido o carvão de ossos ser formado predominantemente por hidroxiapatita.

4.4 TESTE DE ADSORÇÃO

Na Tabela 10 são apresentados os valores da quantidade adsorvida (q) (mg do corante RB5 por g de material adsorvente) após 96 h de contato.

Tabela 10 - Quantidade de corante removida (adsorção) por grama de material adsorvente após 96 h de contato ($C = 200 \text{ mg L}^{-1}$; agitação=150 rpm; $T = 35 \text{ °C}$)

Amostra	q (mg g⁻¹)
SBC-450	36,24±0,98 ^d
SBC-550	39,35±0,30 ^c
SBC-650	41,85±0,89 ^b
SBC-750	40,63±0,13 ^{bc}
SBC-850	44,14±0,65 ^a
SBC-850A	30,27±0,42 ^e
BC	40,58±0,45 ^{bc}

Fonte: Autoria própria. Variáveis seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

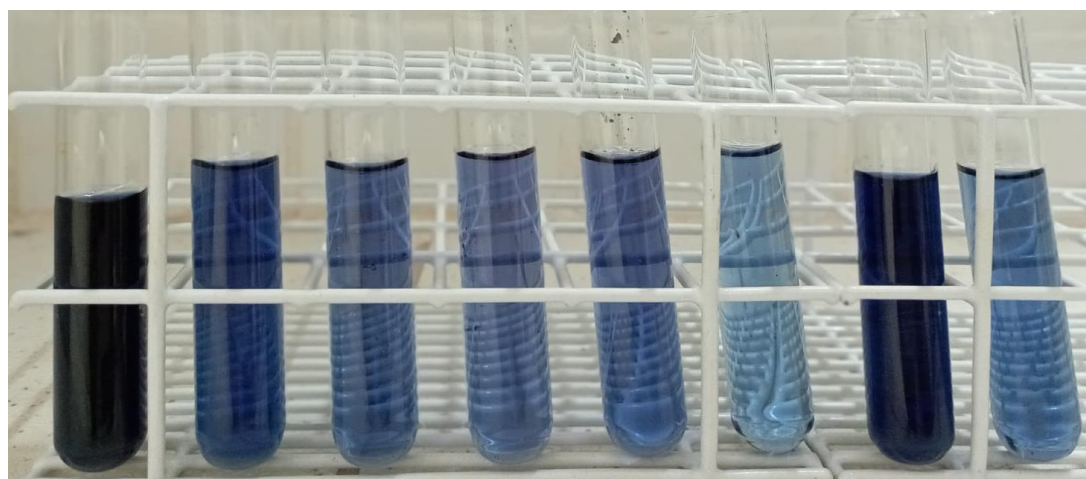
De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, os valores do teste de adsorção do RB5 estão em concordância com a análise do número de iodo, conforme discutido anteriormente e apresentado na Tabela 9. Dessa forma, percebe-se que houve um aumento relativo na remoção do corante conforme o aumento da temperatura de pirólise.

Embora todas amostras tenham apresentado valores de (q) relativamente próximos, a amostra SBC-850A apresentou a menor capacidade de adsorção, provavelmente pela degradação da matriz carbonosa (baixo teor de carbono), o que pode ter contribuído para diminuição da área superficial e volume de poros.

Em termos de comparação com o carvão de ossos bovinos (BC), o SBC-550, SBC-650 e SBC-750 apresentaram capacidades semelhantes, estatisticamente, percebe-se que ambos não tiveram diferença significativa. Por sua vez, o SBC-850 apresentou uma maior capacidade de adsorção do corante, removendo 44,14 mg g⁻¹.

Na Figura 19 estão apresentados os aspectos visuais da remoção do corante para os carvões de ossos suínos pirolisados, ativado e para o carvão de ossos bovinos. Percebe-se a redução gradativa da concentração de corante nas amostras de acordo com a suavização da coloração. Fica perceptível a maior descoloração do corante pela amostra SBC-850, removendo aproximadamente 91%, enquanto que o BC comercial apresentou remoção de 83%, nas condições analisadas.

Figura 19 - Aspectos visuais da remoção do corante para os carvões de ossos suínos pirolisados, ativado e para o carvão de ossos bovinos. (C= 200 mg L⁻¹; agitação=150 rpm; T= 35 °C; t= 96 horas)



Controle SBC-450 SBC-550 SBC-650 SBC-750 SBC-850 SBC-850A BC

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10 e na Figura 19, observa-se que dentre as amostras produzidas, o processo de ativação não proporcionou um resultado esperado, apresentando um efeito negativo na adsorção tanto do corante quanto do iodo (Tabela 9).

Por outro lado, o carvão pirolisado a 850 °C teve o melhor desempenho na remoção do corante RB5, inclusive, desempenho superior ao carvão comercial (BC), sugerindo-se então, grande potencial para sua utilização no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

CONCLUSÃO

Neste estudo foi realizado o reaproveitamento do resíduo de ossos suínos provenientes da agroindústria para produção de carvão de ossos e bio-óleo a partir do processo de pirólise em leito fixo.

No processo de pirólise dos ossos realizados em diferentes temperaturas foi obtido um rendimento médio de 53,35% de carvão, 30,31% para o líquido e 16,34% para os gases.

O líquido proveniente da pirólise foi separado em fases, sendo uma delas denominada aquosa e outra orgânica (bio-óleo). A fase aquosa teve pH médio de 9,34, indicativo de possível utilização como fertilizante líquido. O bio-óleo obtido apresentou características semelhantes aos bio-óleos provenientes de outras biomassas, com pH médio de 9,35; massa específica de $1,09 \text{ g mL}^{-1}$ e poder calorífico médio de $38,31 \text{ kJ g}^{-1}$, demonstrando ser viável a produção de combustível líquido renovável.

O carvão obtido apresentou baixo teor de carbono, além de um alto teor de cinzas proveniente da matriz inorgânica do material precursor. Através da análise do MEV foi possível identificar uma morfologia característica dos ossos, mantendo-se boa parte de sua estrutura. Os resultados das análises de DRX e FT-IR indicaram a presença da hidroxiapatita (principal constituinte dos ossos de animais).

Para o pH_{pcz} as amostras apresentaram valores entre 8,16 e 10,91; caracterizando um carvão com superfície alcalina. O PCS médio do carvão foi de $3,43 \text{ kJ g}^{-1}$, apresentando-se inviável como fonte energética.

O teste de ativação com CO_2 realizado na amostra pirolisada a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, demonstrou diminuição no teor de carbono, afetando as propriedades físico-químicas do carvão, o que provavelmente pode ter influenciado na diminuição da área superficial. Dessa forma, a ativação não apresentou o efeito esperado, não sendo recomendada a sua realização nas condições aqui utilizadas.

Para testar a capacidade de adsorção dos carvões, realizou-se ensaios de adsorção com corante têxtil, onde os resultados demonstraram que o carvão pirolisado a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou maior desempenho em relação as demais amostras (pirolisadas, ativada e o carvão de ossos bovino comercial).

Assim, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se verificar que o reaproveitamento do resíduo de ossos provenientes do abate de suínos por

meio do processo de pirólise, apresentou-se viável para obtenção de produtos de valor agregado como o carvão de ossos e bio-óleo, além de contribuir para com o desenvolvimento socioambiental.

REFERÊNCIAS

ALCALA, A., BRIDGWATER A. V. Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. **Fuel**, [S.l.], v. 109, p. 417–426, jul. 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.058>

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ALVES, L. R.; PAIVA, C. A. N. Determinantes do desempenho diferenciado de mesorregiões selecionadas do sul do Brasil entre 1970 e 2000. In: VI ENABER, 2008, Aracaju. **Anais do IV Enaber**, 2008.

American Society for Testing and Materials – **A.S.T.M. D3173** - Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.

American Society for Testing and Materials – **A.S.T.M. D3174** - Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, ash, coal, coke from Coal.

American Society for Testing and Materials – **A.S.T.M. D3175** - Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal, ash, coal, coke from Coal.

American Society for Testing and Materials – **A.S.T.M. D4607** - Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. West Conshohocken.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 171, n. 2, p. 502–509, jul. 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.017>

BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 162, n. 2-3, p. 1522–1529, mar. 2009.
<http://10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. 2005.
<https://doi.org/10.1201/9781420028812>

BAZRAFESHAN, E. et al. Equilibrium and thermodynamics studies for decolorization of Reactive Black 5 (RB5) by adsorption onto MWCNTs. **Desalination and Water Treatment**, London, v. 54, n. 8, p. 2241–2251, 6 mar. 2014.

BONECHAR DO BRASIL. **Carvão ativado**. Disponível em: <https://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>. Acesso em: 16 ago. 2021.

BROWNSORT, P. A. **Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits**. Dissertation - Master of Science University of Edinburgh, 2009.

BRASIL. Associação Brasileira de Proteína Animal - ABPA. Relatório Anual. 2020.

BRASIL. Associação Brasileira de Proteína Animal - ABPA. Relatório Anual. 2021.

BRASIL. Associação Brasileira de Proteína Animal - ABPA. Relatório Anual. 2022.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87–102, mar. 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)

BRIDGWATER, A.V., 2004. "Biomass fast pyrolysis". **Thermal Science**, [S.l.], v. 8, n. 2, p. 21-49.

BRIDGWATER, A.V. "Biomass Pyrolysis - an overview prepared by Task 34" In: TUSTIN, J., **IEA Bioenergy - Annual Report**. 2006, Disponível em: www.ieabioenergy.com. Acesso: 23 ago. 2021.

BRUNSON, L. R.; SABATINI, D. A. Practical considerations, column studies and natural organic material competition for fluoride removal with bone char and aluminum amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. **Science of The Total Environment**, [S.l.], v. 488-489, p. 580–587, ago. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.048>

CASCAROSA, E. et al. Characterization of the liquid and solid products obtained from the oxidative pyrolysis of meat and bone meal in a pilot-scale fluidised bed plant. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 92, n. 10, p. 1954–1962, out. 2011. <http://10.1016/j.fuproc.2011.05.015>

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. New York: Academic Press, 1975.

COSTA, L. C. M. **Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CRELLING, J. C.; HIPPO, E. J.; WOERNER, B. A.; WEST, D. P. Jr., 1992, Combustion Characteristics of Selected Whole Coals and Macerals, **Fuel**, [S.l.], v. 71, pp. 151-158.

DAVIS, N. T. Air pollution engineering manual. 2nd Ed. **John Wiley & Sons**. United States of America, 2000, 912p.

DENARI, G.B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações em Análise Térmica** - Material de apoio, curso teórico e prático. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

DENG, H. et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 172, n. 1, p. 326–334, 1 ago. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.013>

DIMOVIĆ, S. et al. Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 164, n. 1, p. 279–287, maio 2009. <http://10.1016/j.jhazmat.2008.08.013>

EWALD, P. P. **Fifty years of X-Ray Diffraction**. International Union of Crystallography, Munich, 1962.

FERREIRA, M. E. O. **Adsorção de compostos nitrogenados utilizando carvão ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

FIELD, R. A. et al. Bone Composition in Cattle, Pigs, Sheep and Poultry. **Journal of Animal Science**, [S.l.], v. 39, n. 3, p. 493–499, 1 set. 1974. <https://doi.org/10.2527/jas1974.393493x>

FONSECA, A. C. C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FOWLER, B. O. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], 1974; 13:194–207.

FUERSTENAU, D. W.; ROSENBAUM, J. M.; YOU, Y. S. Electrokinetic behavior of coal. **Energy & Fuels**, Denver, Colorado, v. 2, n. 3, p. 241–245, maio 1988.

GONÇALVES, G. C. et al. Produção e caracterização de carvão ativado granulado e bio-óleo a partir dos resíduos da indústria cervejeira. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, Florianópolis, v. 1, n. 2, p. 8237-8245, 2015.

GONÇALVES, G. C. et al. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbono and bio-oil. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 168, p. 908-916, 2017.

GRAAFF, V. **Anatomia Humana**. 6.ed. São Paulo: Manole, 2003. Disponível em: <https://pdfcoffee.com/anatomia-humana-6-ed-van-de-graaffpdf-pdf-free.html>. Acesso: 04 jun. 2022.

GUILHEN, S. N. **Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas**. 2018. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

GUPTA, S. et al. Carbon structure of coke at high temperatures and its influence on coke fines in blast furnace dust. **Metallurgical and Materials Transactions B**, [S.l.], v. 36, n. 3, p. 385–394, jun. 2005. <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0067-3>

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocom-bustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HACK, E. C. et al. Geração de resíduos provenientes da suinocultura na região Oeste do Paraná: Um caso de insustentabilidade. **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 10, n. 2, p. 21–21, 2011. <https://doi.org/10.18188/sap.v10i2.5534>

HALL, S. J. **Biomecânica básica**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005. Disponível em: <https://cienciadotreinamento.com.br/wp-content/uploads/2020/04/BIOMECANICA-BASICA.pdf>. Acesso: 04 jun. 2022.

HASSAN, E. B. et al. Characterization of bio-oils from the fast pyrolysis of white oak and sweetgum. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, [S.l.], v. 38, n. 1, p. 43–50, 2 jan. 2016. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.649338>

HASHEMI, S. et al. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [S.l.], v. 109, n. 2, p. 433–446, 29 mar. 2013. <http://10.1007/s11144-013-0559-0>

HIRUNPRADITKOON, S. et al. Adsorption Capacities of Activated Carbons Prepared from Bamboo by KOH Activation. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, [S.l.], v. 5, n. 6, p. 491–495, 25 jun. 2011.

IRIARTE-VELASCO, U. et al. An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 251, p. 217–227, set. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.048>

IRIARTE-VELASCO, U. et al. Methylene blue adsorption by chemically activated waste pork bones. **Coloration Technology**, New Jersey, USA, v. 131, n. 4, p. 322–332, 8 jul. 2015. <https://doi.org/10.1111/cote.12160>

IRIARTE-VELASCO, U. et al. Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones. **Food and Bioproducts Processing**, [S.l.], v. 98, p. 341–

353, abr. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.03.003>

Instituto Brasileiro de Estatística e Geografia - IBGE. **Censo agropecuário 2017 - Principais resultados**. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>> Acesso em: 20 jun. 2021.

International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units**. Washington DC, USA, 1971.

IQ - USP. CENTRO ANALÍTICO DE INSTRUMENTAÇÃO DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Central Analítica**. [S.d]. Disponível em: http://bastoslab.com/v2/wp-content/uploads/2015/02/ca_iqusp.pdf. Acesso em: 24 jul. 2021.

JOZWIAK, T.; et al. Effect of the form and deacetylation degree of chitosan sorbents on sorption effectiveness of Reactive Black 5 from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.], v. 95, p 1169 – 1178, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.00>

KEENE, B. E. et al. Measures of Bone Mineral Content in Mature Dairy Cows. **Journal of Dairy Science**, [S.l.], v. 87, n. 11, p. 3816–3825, nov. 2004. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73521-3](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73521-3)

KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. **Journal of Biomedical Materials Research**, [S.l.], Inc. v. 62, n. 4, p. 600–612, 9 set. 2002. <https://doi.org/10.1002/jbm.10280>

KROTZ, L.; GIAZZI, G. Elemental analysis: CHNS/O characterization of particulate matter in water and air (filters). **Thermo Fisher Scientific**, 2018. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/an-42305-oea-air-water-filters-chnso-an42305-en.pdf>. Acesso: 03 ago. 2021

LACERDA, K. A.; LAMEIRAS, F. S.; SILVA, V. V. Avaliação da biodegradação de matrizes porosas à base de hidroxiapatita para aplicação como fontes radioativas em braquiterapia. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1216–1221, 2009.

LEGROURI, K. et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 118, n. 1-3, p. 259–263, fev. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.004>.

LIU, J. et al. The role of nano-sized manganese coatings on bone char in removing arsenic(V) from solution: Implications for permeable reactive barrier technologies. **Chemosphere**, [S.l.], v. 153, p. 146–154, jun. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.044>

LU, L.; SAHAJWALLA, V.; HARRIS, D. Characteristics of Chars Prepared from Various Pulverized Coals at Different Temperatures Using Drop-Tube Furnace. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 14, n. 4, p. 869–876, jul. 2000. <https://doi.org/10.1021/ef990236s>

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. 1999. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

MARTINI, B. K. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2017.

MEDELLIN-CASTILLO, N. A. et al. Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 46, n. 26, p. 9205–9212, dez. 2007. <https://doi.org/10.1021/ie070023n>

MEDELLIN-CASTILLO, N. A. et al. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 20, n. 6, p. 4014–4021, nov. 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.105>

MOURA, R. A. **O estudo de adsorção dos corantes Azul Royal Tiafix e Preto Tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MORENO-PIRAJÁN, J. C. et al. Binary system Cu(II)/Pb(II) adsorption on activated carbon obtained by pyrolysis of cow bone study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 89, n. 1, p. 122–128, set. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.06.007>

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 137, n. 2, p. 762–811, 21 set. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v. 30, n. 11, p. 973–982, nov. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.011>

OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - state of the art of the end users. **Energy & Fuel**, 13, p. 914-921, 1999.

PACHECO, J. W. **Guia técnico ambiental de graxarias**. São Paulo: CETESB, 2006. 76p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: out. de 2021.

PACHECO, J. W.; YAMANAKA, H. T. **Guia Técnico Ambiental de Abates (Bovino e Suíno)**. São Paulo: CETESB, 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: out. de 2021.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, [S.l.], v. 84, n. 5, p. 487-494. 2005.

PATEL, S. et al. Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 3, n. 4, p. 2368–2377, dez. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.031>

PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F., VIEIRA, G. E. G., BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 105, p. 108-115, 2014.

PERONDI, D. et al. **Pirólise de resíduos ósseos: rendimento e características das frações geradas**. 57º Congresso Brasileiro de Química, Gramado, Rio Grande do Sul, 2018.

PUREVSUREN, B. et al. The characterisation of tar from the pyrolysis of animal bones. **Fuel**, [S.l.], v. 83, n. 7-8, p. 799–805, maio 2004. <http://10.1016/j.fuel.2003.10.011>

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, Great Britain, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00100-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00100-E)

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 76-77, p. 271–294, jul. 1998. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00049-9)

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Production and Applications of Activated Carbons. **Handbook of Porous Solids**, Weinheim, German, v. 3, 2002. <https://doi.org/10.1002/9783527618286.ch24a>

ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 104, p. 10–18, jun. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.018>

ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. A new synthesis route for bone chars using CO₂ atmosphere and their application as fluoride adsorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.l.], v. 209, p. 38–44, jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.002>

RIBEIRO, M. V. **Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOUZA, J. P. **Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SOUZA, C. C. et al. A percepção de compradores sobre a qualidade da carne suína in natura no mercado varejista de Campo Grande (MS). **Extensão Rural**, Campo Grande, v. 23, n. 3, p. 151–168, 19 out. 2016.
<https://doi.org/10.5902/2318179621488>

SOUZA, E. C. **Caracterização e utilização de carvão de *Eucalyptus urograndis* oxidado com H₂O₂**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Macaíba, 2019.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. 2016. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SHAH, M. A. et al. Pyrolysis of walnut shell residues in a fixed bed reactor: Effects of process parameters, chemical and functional properties of bio-oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 105564, ago. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105564>

SHAHID, M. K. et al. Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. **Groundwater for Sustainable Development**, [S.l.], v. 8, p. 324-331. 2018. <https://10.1016/j.gsd.2018.12.003>.

SMIČIKLAS, I. D. *et al.* The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 18, n. 3, p. 185–194, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00066-0)

SMIČIKLAS, I.; ONJIA, A.; RAIČEVIĆ, S. Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 97–102, jul. 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.12.010>

TROMMER, R. M. **Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável 316L utilizando a técnica de deposição química de vapor assistida por chama**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

THOMSON, B. M. et al. Removal of metals and radionuclides using apatite and other natural sorbents. **Journal of Environmental Engineering**, [S.l.], v. 128, 2003. [https://10.1061/\(asce\)0733-9372\(2003\)129:6\(492\)](https://10.1061/(asce)0733-9372(2003)129:6(492))

UNIVERSITY, L. **Hydroxyapatite**. Disponível em <https://www.chemtube3d.com/sshydroxyapatite/>. Acesso em: 26 mar. 2022.

VAMVUKA, D. et al. Valorization of Meat and Bone Meal through pyrolysis for soil amendment or lead adsorption from wastewaters. **Food and Bioproducts Processing**, [S.l.], v. 109, p. 148–157, maio 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.04.002>

VASQUES, A. R. **Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

Relatório Valor Bruto da Produção Agropecuária – **VBP**. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Departamento de Economia Rural, 2020. Disponível em: <https://www.agricultura.pr.gov.br/vbp>. Acessado em: 22/03/2022.

VEIT, M. T. **Viabilidade econômica da implantação de uma unidade fabril energeticamente autossustentável para a produção de carvão ativado de ossos suínos no Município de Toledo/PR**. Monografia apresentada ao Curso de Especialização *Lato Sensu* em Engenharia Econômica e Análise de Projetos. Centro de Ciências Sociais Aplicadas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, 2021.

VIEIRA, G. E. G., ROMEIRO, G. A., SELLA, S. M., DAMASCENO, R. N., PEREIRA, R. G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 100, p. 1544 –1547, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.040>

Você sabe onde fica o maior centro produtivo de proteína animal do mundo? **Suinocultura Industrial**. 2019. Disponível em: <https://www.suinoculturaindustrial.com.br/imprensa/voce-sabe-onde-fica-o-maior-centro-produtivo-de-proteina-animal-do-mundo/20190228-101058-u705> Acesso em: 20 de jun. de 2021.

WANG, H.; LUO, P. Preparation, Kinetics, and Adsorption Mechanism Study of Microcrystalline Cellulose-Modified Bone Char as an Efficient Pb (II) Adsorbent. **Water, Air, & Soil Pollution**, Switzerland, v. 231, n. 7, 21 jun. 2020. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04687-8>.

WANG, M. et al. ASABE Annual International Meeting, 2019, Boston, Massachusetts. **Comprehensively characterization of chars derived from different parts of porcine bone**. St. Joseph, MI. July 7- July 10, 2019. <https://doi.org/10.13031/aim.201901558>

WILSON, J.A.; PULFORD, I.D.; THOMAS, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. **Environment Geochemistry and Health**, [S.l.], 25, 51-56, 2003.

WHYTE, H. E. et al. Pyrolytic oil production by catalytic pyrolysis of refuse-derived fuels: Investigation of low cost catalysts. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 140, p. 32–38, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.08.022>

XIU, S. et al. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 88, n. 1, p. 73–79, maio 2010. <http://doi:10.1016/j.jaap.2010.02.011>

XIS-ENE INDUSTRIAL LTDA. **Ficha de Segurança Sobre Produto Químico – FISPQ**. 1996.

YAMI, T. L. et al. Life cycle assessment of adsorbents for fluoride removal from drinking water in East Africa. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, Berlin, v. 20, n. 9, p. 1277–1286, 30 jun. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0920-9>

ZHAO, D. et al. Structure characteristics and combustibility of carbonaceous materials from blast furnace flue dust. **Applied Thermal Engineering**, [S.l.], v. 108, p. 1168–1177, set. 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.08.020>

ZHANG, Y.; MA, Z.; YAN, J. Influence of pork and bone on product characteristics during the fast pyrolysis of pig carcasses. **Waste Management**, [S.l.], v. 75, p. 352–360, maio 2018. <https://10.1016/j.wasman.2018.02.025>.

ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, [S.l.], v. 171, p. 581–598, mar. 2019. <https://10.1016/j.energy.2019.01.035>

ZHANG, Y. et al. Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. **Journal of cleaner production**, v. 210, p. 366-375, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.041>

ZHOU, Y.; CHANG, D.; CHANG, J. Preparation of nano-structured pig bone hydroxyapatite for high-efficiency adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [S.l.], v. 14, n. 6, p. 1125–1133, 17 jul. 2017. <https://doi.org/10.1111/ijac.12749>