

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

JACQUELINE BOLIGON

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA
2015

JACQUELINE BOLIGON

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos, do Programa de Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Isabel Craveiro
Moreira

Co-Orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

B689p Boligon, Jacqueline
Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel /
Jacqueline Boligon. - Londrina: [s.n.], 2015.
79 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Isabel Craveiro Moreira.

Coorientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Londrina, 2015.

Bibliografia: f. 70-78.

1. Borra de Café. 2. Carbono ativado. 3. Carvão. 4. Adsorção. I. Moreira,
Isabel Craveiro, orient. II. Bertozzi, Janksyn, coorient. III. Universidade
Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos. V. Título.

CDD: 664

FOLHA DE APROVAÇÃO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO
ATIVADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**

por

JACQUELINE BOLIGON

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS – Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos – PPGTAL – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Londrina às 14h do dia 01 de setembro de 2015. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta por:

Prof^ª. Dr^ª. ISABEL CRAVEIRO MOREIRA

UTFPR – Londrina

Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Gizilene Maria de Carvalho

UEL

Membro Examinador Titular

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

UEM

Membro Examinador Titular

Visto da coordenação:

Prof. Fábio A. Coró, Dr.

(Coordenador do PPGTAL)

A folha de aprovação assinada encontra-se arquivada na secretaria do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos

**Dedico este trabalho aos meus pais,
Valdir e Izete, pelo apoio e amor
incondicional.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que tanto amo, Valdir e Izete, e aos meus irmãos muito amados, Cintya e Lucas, pelo amor, carinho, apoio, conselhos e infinita compreensão. Ao Lucas e a Fran pela ajuda na realização das análises e companhia durante finais de semana na UTFPR.

Ao meu afilhado lindo, Pedro Alberto, pelo amor, carinho e cuidado com a dinda!

Aos meus avós, mesmo não mais presentes fisicamente, mas sempre no meu coração. Aos meus tios, tias, primos e primas pelo apoio e compreensão nesse período de ausência; principalmente ao meu tio Gilberto que me ajudou na fabricação de um secador piloto.

Aos meus amigos, que me apoiaram, me animaram, aguentaram minhas reclamações, meu cansaço e minha ausência. Àqueles que ainda estão esperando um bolo de dois andares. A todos aqueles que mesmo não entendendo de carvão ativado se mostraram dispostos em ajudar, e também para aqueles que passaram sábados comigo no laboratório.

À minha querida e amada orientadora Isabel, por me receber de braços abertos desde o início, por confiar no meu trabalho, por estar sempre presente, atuante e preocupada, por ser muito mais que uma orientadora.

Ao Janksyn, que além de orientador, se tornou um amigo, que confiou no meu trabalho, que apontou a luz no fim do túnel, que se empenhou, dedicou seu tempo, e que incontáveis vezes trabalhou muito além da sua jornada.

À Imcopa e aos colaboradores que me auxiliaram no preparo e coleta de amostras, além de diversas análises; principalmente à Fernanda e ao Carlos, pelo empenho e ensinamentos sobre HPLC.

À Companhia Cacique de Café Solúvel pela oportunidade e a concessão de material e análises. Pelos colaboradores que auxiliaram na coleta de amostras, na realização das análises; principalmente ao Edson, Ulisses, José, André, Andressa, Diego e Cleber.

Aos meus colegas de turma, pelos momentos de apoio e diversão em meio a tanto cansaço.

A todos os professores da UTFPR pelos ensinamentos e apoio; principalmente à professora Lyssa, pela contribuição na qualificação. Ao professor Leonardo Sturion por tornar a estatística mais simples.

À professora Gizilene pela execução das análises de termogravimetria e pela contribuição na qualificação.

Ao professor Vitor e ao André pela execução das análises de adsorção e dessorção de N_2 , e pela ajuda no uso do software que tornou tudo mais simples e fácil.

Ao Ricardo Benez e ao João Massaki lida por fornecer os reatores utilizados.

À Deus por tornar tudo isso possível e por colocar tantas pessoas maravilhosas no meu caminho.

RESUMO

BOLIGON, Jacqueline. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DA BORRA DE CAFÉ SOLÚVEL**. 2015. 79 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

A borra é um resíduo do processamento de café solúvel e representa, em média, 48% da quantidade de café verde utilizado no processo. Os altos volumes deste resíduo refletem em problemas ambientais para as indústrias. Muitos estudos estão sendo realizados a fim de se obter um destino nobre para o mesmo, porém poucos são aplicados pelas indústrias. O objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado a partir da borra de café solúvel, testar diferentes agentes ativantes (KOH, K_2CO_3 , mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$), avaliar a influência do tratamento térmico, realizar a caracterização dos carvões obtidos, além de realizar teste de adsorção utilizando azul de metileno e verificar o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. A borra de café foi submetida à análise termogravimétrica, determinação de umidade e cinzas. Para a caracterização dos carvões ativados realizou-se análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção de azul de metileno, índice de iodo, caracterização textural. Realizou-se ensaios de adsorção para o carvão de maior área superficial a fim de verificar o ajuste às isotermas de Langmuir e Freundlich. A borra apresentou umidade de $59,17\% \pm 0,20$, $0,32\% \pm 0,05$ de cinzas e estabilidade térmica após $550^\circ C$ (sob atmosfera inerte). A avaliação através de FTIR mostrou que após a ativação os carvões apresentaram sítios oxidados, pela observação dos sinais em 3400 cm^{-1} (estiramento OH) e 1050 a 1200 cm^{-1} (estiramento C-O). Verificou-se que o carvão ativado com KOH apresentou também vibração em 1743 cm^{-1} propondo a formação de grupamentos éster. O carvão ativado com KOH apresentou melhor desempenho nos ensaios de adsorção de azul de metileno e índice de iodo, enquanto aquele ativado com mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ teve menor desempenho. O carvão ativado com K_2CO_3 apresentou resultados similares ao carvão comercial. Após o tratamento térmico, observou-se aumento na adsorção de azul de metileno e índice de iodo; exceto para aquele ativado com K_2CO_3 . O agente ativante influenciou mais a adsorção de azul de metileno e índice de iodo que o tratamento térmico. A ativação química promoveu alteração nas propriedades texturais dos carvões obtidos, sendo que a área superficial aumentou 3,16 a 30,23 vezes em função do agente ativante utilizado; observou-se também aumento no volume total de poros. O carvão ativado com KOH apresentou maior área superficial e volume total de poros, seguido por aquele ativado com K_2CO_3 , enquanto aquele ativado com mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ apresentou os menores valores. Todos os carvões, entretanto, apresentaram predominância de microporos, antes e após o tratamento térmico. O tratamento térmico gerou aumento no volume de mesoporos nos carvões ativados com KOH e K_2CO_3 , 2,64 e 5,30 vezes, respectivamente. O carvão ativado com KOH e tratado termicamente apresentou melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, sendo que a constante q_m , que representa a capacidade máxima de adsorção foi de $833,33\text{ mg g}^{-1}$.

Palavras-chave: Borra de café. Ativação química. Tratamento térmico. Isotermas de adsorção.

ABSTRACT

BOLIGON, Jacqueline. **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON USING COFFEE GROUND WASTE**. 2015. 79 p. Master Thesis (Master degree in Food Technology) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

Coffee ground waste is a residue from soluble coffee production, representing about 48% of raw material quantity used in the process. The high quantities cause environmental problems in the industries. A lot of studies have been conducted to aggregate value to this residue, but they are not applied from industries. The objective of this work was produce activated carbon using coffee ground waste, test different activating agents (KOH, K_2CO_3 , mix of $FeCl_3$ e $ZnCl_2$), evaluate the influence of heat treatment, characterize of the activated carbons, realize adsorption test using methylene blue and verify which isotherm model best fits. The precursor material was submitted to thermogravimetric analysis, moisture and ash. Activated carbons were characterized using the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, methylene blue adsorption, iodine value, textural characterization. Perform adsorption test with higher surface area carbon and verify which isotherm model best fits. The coffee ground waste had $59,17\% \pm 0,20$ moisture, $0,32\% \pm 0,05$ ash and thermal stability after $550^\circ C$ (inert atmosphere). FTIR evaluation showed that after chemical activation, carbons had oxidized sites, vibrations could be observed in 3400 cm^{-1} (stretching OH) e 1050 a 1200 cm^{-1} (stretching C-O). A peak in 1743 cm^{-1} suggested ester groups formation in carbon activated with KOH. Carbon activated with KOH exhibit the best performance on tests of iodine value and methylene blue adsorption, while that activated with mix of $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ exhibit the worst performance. Carbon activated with K_2CO_3 showed similar adsorption capacity (iodine value and methylene blue) than commercial one. Methylene blue and iodine value increased after heat treatment; except for that carbon activated with K_2CO_3 . Activating agents had more influence than heat treatment evaluating iodine value and methylene blue adsorption. Chemical activation promoted changes in the textural properties of the obtained carbons, and increased surface area from 3,16 to 30,23 times depending on the activating agent used; it is also noted increase in total pore volume. The activated carbon with KOH showed a higher surface area and total pore volume, followed by that activated with K_2CO_3 , while that activated with mix of $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ had the lowest values. All carbons, however, showed a predominance of micropores before and after heat treatment. The thermal treatment caused an increase in the volume of mesopores in the activated carbon with KOH and K_2CO_3 , 2,64 and 5,30 times, respectively. The carbon activated with KOH and heat-treated showed a better fit to the Langmuir isotherm model, and the constant q_m , that is the maximum adsorption capacity, was $833,33\text{ mg g}^{-1}$.

Keywords: Coffee ground waste. Chemical activation. Heat treatment. Isotherm adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Volume de café exportado em milhões de sacas (60 Kg)	11
Figura 2	Consumo mundial de café em milhões de sacas (60 Kg)	12
Figura 3	Evolução do consumo interno de café no Brasil	13
Figura 4	Processo produtivo de café solúvel	14
Figura 5	Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões	20
Figura 6	Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC	21
Figura 7	Classificação do tamanho do poro	23
Figura 8	Diferentes tipos de poros quanto à forma	23
Figura 9	Reação de carbonização	26
Figura 10	Processo de ativação química	27
Figura 11	Reator de aço inoxidável utilizado para produção de carvão	35
Figura 12	Mufla com adaptação na tampa para entrada de gás nitrogênio	36
Figura 13	Conector do tubo de cobre e do reator de aço inoxidável	36
Figura 14	Analizador de área superficial Nova 1200e - QuantaChrome	42
Figura 15	Termograma da borra de café	46
Figura 16	Espectros de infravermelho dos carvões ativados com diferentes agentes ativantes	50
Figura 17	Espectros de infravermelho dos carvões ativados com K_2CO_3	51
Figura 18	Espectros de infravermelho dos carvões ativados com KOH	52
Figura 19	Espectros de infravermelho dos carvões ativados com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$	52
Figura 20	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico	57
Figura 21	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com K_2CO_3 antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico...	58
Figura 22	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão comercial ...	58
Figura 23	Figura 23 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com KOH antes do tratamento térmico e depois do tratamento térmico	58
Figura 24	Distribuição do tamanho de poro para o carvão comercial através do método BJH	64
Figura 25	Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ antes e após tratamento térmico, através do método BJH	64
Figura 26	Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com K_2CO_3 antes e após tratamento térmico, através do método BJH	65
Figura 27	Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com KOH antes e após tratamento térmico, através do método BJH.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição da borra de café	16
Tabela 2	Constituição mineral da borra de café	16
Tabela 3	Produção anual de carvão ativado a partir de diferentes materiais ...	19
Tabela 4	Diferenças entre adsorção química e física	28
Tabela 5	Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos	43
Tabela 6	Quantidade de azul de metileno removido por grama de carvão ativado	54
Tabela 7	Concentração de iodo adsorvido pelo carvão ativado antes e após o tratamento térmico	56
Tabela 8	Propriedades texturais dos carvões	59
Tabela 9	Regressão linear, constantes e coeficiente de correlação para os modelos de Langmuir e Freundlich	66

LISTA DE SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira das Indústrias de Café
ABICS	Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Equação de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DR	Dubinín-Radushkevich
DTG	Termogravimetria Derivada
IOC	Organização Internacional de Café
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
S _{BET}	Área Superficial
TG/TGA	Análise Termogravimétrica
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	08
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	10
2.1	CAFÉ	10
2.2	PERSPECTIVAS DE MERCADO	11
2.3	CONSUMO DE CAFÉ	12
2.4	CAFÉ SOLÚVEL	13
2.5	RESÍDUO DE CAFÉ	15
2.6	CARVÃO ATIVADO	17
2.6.1	Matérias-primas	18
2.6.2	Características físico-químicas do carvão ativado	19
2.6.2.1	Superfície química	19
2.6.2.2	Propriedades texturais	20
2.6.3	Produção	25
2.6.4	Tratamento térmico	27
2.7	PROCESSOS DE ADSORÇÃO	28
2.7.1	Isotermas de adsorção	29
2.7.1.1	Isoterma de Langmuir	29
2.7.1.2	Isoterma de Freundlich	30
2.7.1.3	Isoterma de Dubinin-Raadushkevich	31
2.7.1.4	Isoterma de Temkin	31
3.	OBJETIVOS	32
3.1	OBJETIVO GERAL	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4.	METODOLOGIA	33
4.1	MATÉRIA-PRIMA	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	33
4.2.1	Umidade	33
4.2.2	Cinzas	34
4.2.3	Comportamento térmico	34
4.3	PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	35
4.3.1	Equipamentos	35
4.3.2	Carbonização	37
4.3.3	Ativação química	37
4.3.4	Tratamento térmico	38
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	38
4.4.1	Rendimento	38
4.4.2	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.4.3	Adsorção de azul de metileno	39
4.4.4	Índice de iodo	40
4.4.5	Propriedades texturais	42
4.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	48
5.2.1	Rendimento	48
5.2.2	Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49

5.2.3	Adsorção de azul de metileno	53
5.2.4	Índice de iodo	55
5.2.5	Propriedades texturais	57
5.2.6	Caracterização dos poros	63
5.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	66
6.	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	70
	ANEXO A - CURVA DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO	79

1. INTRODUÇÃO

As indústrias processadoras de café solúvel geram volumes consideráveis de um resíduo proveniente da etapa de extração do café, a borra. Estima-se que 48% da quantidade de matéria-prima utilizada é convertida em borra de café. Em 2005, no mundo, 6 milhões de toneladas de borra de café foram geradas (TOKIMOTO *et al.*, 2005).

A elevada carga orgânica proveniente deste resíduo, cuja composição contém carboidratos, óleo, proteínas, taninos, cafeína e polifenóis, é um dos fatores relacionados aos impactos ambientais causados por este resíduo (MUSSATTO *et al.*, 2011a, 2011b). Além disso, de acordo com Castro (2009), quando queimada ou utilizada como fonte geradora de energia em caldeiras de biomassa, a borra de café gera contaminação atmosférica pela emissão de material particulado.

Muitos estudos têm sido conduzidos a fim de agregar valor a tal resíduo, porém, o uso mais comum é como material gerador de energia em caldeiras de biomassa (ADAMS; DOUGAN, 1987; VIOTTO, 1991; TOKIMOTO *et al.*, 2005; MUSSATTO *et al.*, 2011a).

Uma das alternativas avaliadas para agregar valor à borra de café é a utilização como matéria-prima para a produção de carvão ativado (CASTRO, 2009; CRUZ JUNIOR, 2010).

O carvão ativado possui alta capacidade de adsorção, é eficiente e amplamente utilizado em processos de adsorção envolvendo os mais diversos contaminantes. A indústria alimentícia hoje é um dos maiores usuários de carvão ativado (SCHNEIDER, 2008; CRUZ JUNIOR, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011).

Entre as diversas aplicações, o carvão ativado pode ser utilizado na própria indústria de café, como adsorvente de possíveis contaminantes no produto (metais pesados, hidrocarbonetos, etc.), para o tratamento de água e até mesmo como auxiliar no processo de tratamento de efluentes gerando redução de cor, carga orgânica e metais pesados.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi produzir carvão ativado a partir da borra de café solúvel, testar diferentes agentes ativantes (KOH, K₂CO₃, mistura de FeCl₃ e ZnCl₂), avaliar a influência de uma etapa adicional (tratamento térmico), realizar a caracterização física e química dos carvões obtidos, além de realizar teste

de adsorção utilizando azul de metileno e verificar o ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. CAFÉ

De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Café – ABIC - (2015b), a primeira referência do café foi encontrada em manuscritos do lêmên do ano de 575, descrevendo a lenda de Kaldi. Segundo Smith (1985), Kaldi, um pastor de cabras da Etiópia, observou que suas cabras ficavam mais alegres e ativas após o consumo de frutas vermelhas (café). Ele experimentou tais frutas e confirmou o efeito estimulante do café.

O preparo do café ocorria de modo diferente do que estamos habituados. Os etíopes, por exemplo, consumiam a polpa do café, um fermentado alcoólico destas ou então uma infusão das folhas (MARTINS, 2012; ABIC, 2015b).

No ano 1000 iniciou-se o consumo do café com propriedades medicinais (estimulantes), mas apenas no século XIV o processo de torrefação foi utilizado, tornando uma bebida similar àquela que conhecemos atualmente (SMITH, 1985; MARTINS, 2012).

Apesar de sua descoberta na África, a Arábia deteve o conhecimento de plantio e preparo, de forma que por muito tempo o lêmên deteve o controle sobre a produção e comercialização do café. Cabe, porém, à Turquia a difusão do hábito do café no ano de 1475 com a abertura do primeiro café do mundo (SMITH, 1985; MARTINS, 2012).

O café chegou ao Brasil em 1727 e em 1830 era o principal produto exportado; inicialmente a espécie plantada era a arábica e somente na década de 80 que se iniciou a produção do café robusta (conilon) (MAPA, 2015).

A planta do café pertence à família Rubiaceae, gênero *Coffea*, podendo ser de várias espécies, porém as mais comuns são *C. arabica* e *C. canephora* (robusta; no Brasil conhecido como conilon). O café arábica representa mais de 60% da produção mundial (IOC, 2015).

No Brasil são produzidos tanto o café arábica quanto o conilon, sendo o primeiro de uma bebida mais fina e requintada, aroma intenso e uma variedade de combinações de corpo e acidez, representando uma bebida de melhor qualidade;

enquanto o segundo apresenta sabor único, menor acidez, maior teor de cafeína e sólidos solúveis. A plantação de café arábica é predominante em Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Bahia, Rio de Janeiro e parte do Espírito Santo. Enquanto o café conilon é mais plantado em regiões como Rondônia, Espírito Santo, parte da Bahia e Minas Gerais (BNDES, 1999; MAPA, 2015).

2.2. PERSPECTIVAS DE MERCADO

De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América – USDA – (2014) a produção total de café na safra 2014/2015 tende a ser menor que ano anterior devido à baixa produção; apesar do aumento de consumo.

O Brasil ainda é o maior produtor de café, representando 34,18% da produção mundial, seguido pelo Vietnã (19,59%) e Colômbia (8,34%) (USDA, 2014).

Desde a safra de 2010/2011 o Brasil representou o maior volume de exportação, seguido por Vietnã e Colômbia. Na safra 2014/2015, o Brasil exportou 28,51% do total de 105,2019 milhões de sacas de café exportadas. Na Figura 1 estão apresentados os volumes exportados referentes às safras de 2010 a 2015, em relação aos principais exportadores (USDA, 2014).

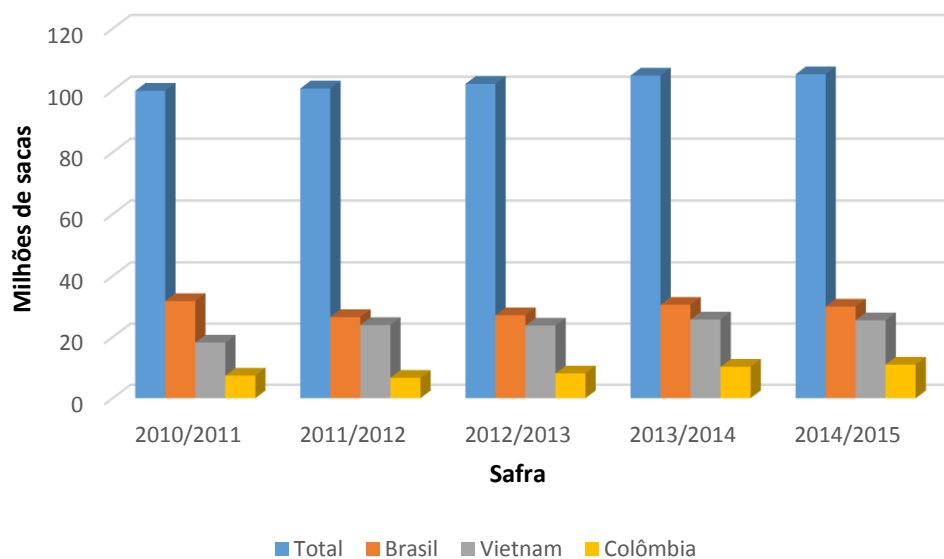


Figura 1 – Volume de café exportado em milhões de sacas (60 Kg)
Fonte: USDA, 2014

Em relação à importação, os 5 maiores volumes na safra de 2014/2015 são referentes à União Europeia com 44,76% do total de café importado, seguido por Estados Unidos (24,37%), Japão (6,66%), Canadá (2,49%) e Rússia (2,39%) (USDA, 2014).

2.3. CONSUMO DE CAFÉ

O consumo mundial de café aumentou aproximadamente 5% nas últimas 5 safras, conforme apresentado na Figura 2. O consumo mundial de café para a safra 2014/2015 foi de 147,628 milhões de sacas (USDA, 2014).

União Europeia, Estados Unidos e Brasil consomem juntos mais de 60% do café consumido mundialmente, sendo respectivamente, 30,92%, 17,04% e 13,61%. Na sequência dos 5 países que mais consomem café estão Japão, representando 5,32%, e Rússia, 2,98%. Os dados são do relatório do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA), emitido em dezembro de 2014.

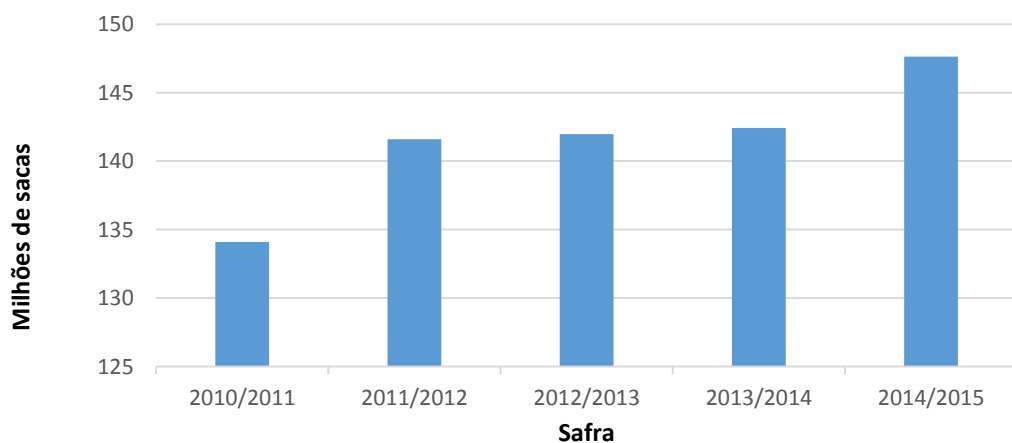


Figura 2 – Consumo mundial de café em milhões de sacas (60 Kg)
Fonte: USDA, 2014

O consumo médio anual de café solúvel no Brasil aumentou 37,5% nos últimos 10 anos, enquanto o consumo de café torrado e moído teve aumento de 36,17%. Observa-se, entretanto, que nos últimos 4 anos o consumo de café solúvel tem se mantido estável, enquanto o de café torrado e moído sofreu leve variação (ABIC, 2015a).

De acordo com a ABIC (2015a), 98,2% dos lares brasileiros consomem café, sendo que, em média, 18% dos moradores não consomem a bebida. Em 2014 o consumo de café cresceu principalmente na região Nordeste, seguido da região Sul e Centro Oeste. Estima-se que em 2015 o consumo de café no Brasil atinja 21 milhões de sacas/ano.

A Figura 3 demonstra a evolução do consumo de café no Brasil.



Figura 3 – Evolução do consumo interno de café no Brasil
Fonte: ABIC, 2015a

2.4. CAFÉ SOLÚVEL

O café solúvel é obtido após a extração (em meio aquoso) dos sólidos solúveis presentes nos grãos de café torrados e moídos. O processo de extração é seguido por uma etapa de secagem, que pode ocorrer por processos diferentes gerando diferentes versões do produto, sendo elas: *spray dried*, *freeze dried*, aglomerado. Na Figura 4 está exemplificado, de maneira resumida, o processo de fabricação do café solúvel (CLARKE, 1985; ABIC, 2015c; GEA, 2015).



Figura 4 – Processo produtivo de café solúvel
Fonte: GEA, 2015

O café é recebido na indústria na forma de grãos verdes e secos. Estes grãos passam por uma pré-limpeza e são armazenados em local apropriado até o uso (podendo ser em silos ou armazéns). O processo produtivo inicia-se com a torrefação, etapa principal para a formação das características do produto final, e em seguida ocorre a moagem dos grãos. Estas etapas são comuns para o café solúvel e o torrado e moído (CLARKE, 1985; ABIC, 2015c; GEA, 2015).

Para a produção de café solúvel, entretanto, outras etapas como extração e secagem são necessárias. A etapa seguinte à moagem é a extração, na qual os grãos moídos passam por um processo de extração dos sólidos solúveis em água, em condições controladas de pressão e temperatura (ABIC, 2015c).

Após a extração, na qual é obtido o extrato de café, é realizada a etapa de secagem. Esta etapa pode ocorrer utilizando tanto o método de *spray drying*, quanto *freeze drying* (CLARKE, 1985).

De acordo com GEA (2015), o método de *spray drying* consiste em atomizar partículas do extrato de café em contato com um fluxo de ar quente; gerando, então, as partículas de café seco *spray dried*. Este produto pode ser comercializado ou passar por um processo de aglomeração, onde ocorre a adesão dos grânulos devido à adição de vapor, gerando um produto de maior solubilidade (CLARKE, 1985; ABIC, 2015c).

O processo de secagem através do método de congelamento, *freeze drying*, é um processo mais sofisticado, onde é preservado o aroma do café (GEA, 2015).

Neste processo, o extrato de café é congelado e a redução da umidade ocorre por sublimação da água (CLARKE, 1985).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel – ABICS – (2015), o consumo de café solúvel aumentou consideravelmente após propagandas na televisão, em 1956, que abordavam a rapidez de preparo da bebida. A exportação de café solúvel, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014), representa mais de 8% do total de exportações de café do Brasil, enquanto o café torrado representa menos de 1%; dados referentes ao 1º semestre de 2014.

No processo produtivo de café solúvel, a cada 1 tonelada de café verde, 480 Kg de borra são gerados; resíduo proveniente da etapa de extração (ADAMS; DOUGAN, 1987). De acordo com Pfluger (1975 *apud* MUSATTO *et al.*, 2011a), para a obtenção de 1 Kg de café solúvel são gerados 2 Kg de borra.

2.5. RESÍDUO DE CAFÉ

De acordo com Tokimoto *et al.* (2005), a geração mundial de borra de café é de 6 milhões de toneladas/ano. No período referente à safra de 2014/2013, o Brasil gerou mais de 70 mil toneladas de borra, considerando somente o volume de café solúvel exportado (Pfluger 1975 *apud* MUSATTO *et al.*, 2011a; CONAB, 2014).

A borra é um resíduo produzido em grande quantidade nas indústrias de café solúvel, e representa um problema ambiental, pois contém carboidratos (celulose, hemicelulose, açúcares), algumas proteínas e outros compostos que representam uma grande carga orgânica, e, conseqüentemente, demandam um elevado teor de oxigênio para sua degradação; apesar de seu elevado teor de umidade. Além disso, o resíduo ainda contém cafeína, taninos e polifenóis (MUSSATTO *et al.*, 2011a, 2011b).

Na Tabela 1 está apresentada a composição da borra – incluindo a quantidade celulose, hemicelulose e açúcares. A constituição mineral da borra, expressa em mg Kg⁻¹, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1 – Composição da borra de café

Composição	Peso seco (g/100g)
Celulose	8,6
Hemicelulose	36,7
Arabinana	1,7
Galactana	13,8
Manose	21,2
Proteínas (N x 6,25)	13,6
Grupos acetil	2,2
Cinzas	1,6

Fonte: MUSSATTO *et al.*, 2011b

Tabela 2 – Constituição mineral da borra de café

Minerais	(mg Kg⁻¹)
Potássio	3549,0
Fósforo	1475,1
Magnésio	1293,3
Cálcio	777,4
Alumínio	279,3
Ferro	118,7
Manganês	40,1
Cobre	32,3
Zinco	15,1

Fonte: MUSSATTO *et al.*, 2011b

Uma alternativa de uso da borra de café, na própria indústria, é o aproveitamento como fonte de energia em caldeiras. Porém, devido à sua alta umidade, a borra deve ser seca ou misturada a outros combustíveis, a fim de evitar perda de rendimento e custos operacionais maiores. Adaptações nas caldeiras são necessárias a fim de evitar a geração de poluentes (ADAMS; DOUGAN, 1987; VIOTTO, 1991); além disso, a queima em caldeiras gera material particulado, causando impacto ambiental (CASTRO, 2009).

Segundo Tsai, Liu e Hsieh (2012) as propriedades termoquímicas da borra mostram que a biomassa apresenta grande percentual de matéria volátil e pouca

quantidade de cinzas, com uma razão molar de hidrogênio ao carbono (H/C) de cerca de 1,59, semelhante a celulose (1,67) e a hemicelulose (1,60). No entanto, esta biomassa tem maior teor de azoto, contribuindo para emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a combustão.

Várias destinações têm sido propostas para este resíduo, entre elas, uso como adubo, alimentação animal, queima, e até mesmo como matéria-prima para obtenção de biodiesel e álcool (VIOTTO, 1991; TOKIMOTO *et al.*, 2005; MUSSATTO *et al.*, 2011a). Mussatto *et al.* (2011b) buscaram a recuperação de açúcares da borra de café, uma vez que, de acordo com as pesquisas realizadas pelos autores, existem várias opções de reaproveitamento (uso como combustível em caldeiras, fonte de antioxidantes), porém, essas opções são pouco utilizadas, persistindo o problema ambiental. De acordo com os autores, existe um interesse comercial e ambiental em agregar valor à borra de café. Castro (2009) afirma que a produção de carvão ativado é uma opção para agregar valor a tal resíduo.

2.6. CARVÃO ATIVADO

De acordo com Werlang *et al.* (2013), grãos de café estão entre os materiais considerados bons precursores para a fabricação de carvão ativado, devido ao seu elevado teor de carbono. Casca de arroz, caroços de frutas, madeiras também são considerados bons precursores para esta aplicação.

O carvão ativado, que pode ser obtido de fontes renováveis ou não, tem diversas aplicações na indústria, seja para o tratamento de água, processos de clarificação, adsorção de contaminantes - pigmentos, metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos -, entre outros inúmeros usos. A indústria alimentícia hoje é um dos maiores usuários de carvão ativado (CRUZ JUNIOR, 2010; AZNAR, 2011).

Tem-se explorado muito a obtenção de carvão ativado a partir de resíduos ou recursos renováveis (seja borra de café, resíduos de frutas, cascas, madeira, ossos) tanto pelo alto custo das matérias-primas não renováveis, quanto pelas questões ambientais (sejam elas a exploração de recursos não renováveis, quanto a destinação de resíduos) (SCHETTINO JUNIOR, 2004; CASTRO *et al.*, 2009; CRUZ JUNIOR,

2010; PEREIRA, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011; NIEDESBERG, 2012; WERLANG *et al.*, 2013; BARBOSA *et al.*, 2014).

De acordo com Norlia Baharun (1999, *apud* AZNAR, 2011), o carvão ativado é um material orgânico constituído por uma estrutura gráfica e com elevada área superficial (entre 500 a 3000 m² g⁻¹). O carvão ativado tem excelente capacidade de adsorção e suas propriedades são determinadas pela matéria-prima utilizada e pelo processo de produção. Comumente é comercializado na forma de pó (com partículas inferiores a 100 µm) ou granular (diâmetro entre 1 e 5 mm) (AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011).

Muitos estudos têm sido conduzidos a fim de avaliar a utilização de carvão ativado para os mais variados tipos de adsorção. Cruz Junior (2010) utilizou carvão ativado obtido a partir de produtos residuais de espécies nativas da região Amazônica para remoção de metais, obtendo 89% de remoção para metais pesados. Gong *et al.* (2007) obtiveram mais de 90% de remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do óleo de girassol utilizando carvão ativado comercial. Panchangam e Janakiraman (2012) testaram carvão ativado comercial e obtiveram aproximadamente 80% de remoção de cor em infusões de chá e café. Nunes (2009) utilizou carvão ativado a partir de torta de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) para clarificação de açúcar, obtendo em média 80% de clarificação de uma solução de açúcar mascavo.

2.6.1. Matérias-primas

Diversos materiais, renováveis ou não, podem ser utilizados para fabricação de carvão ativado. Nos últimos anos, tem-se optado por aqueles renováveis, principalmente com o foco de redução de custos, resíduos e impactos ambientais (WERLANG *et al.*, 2013).

Pereira *et al.* (2008), Castro *et al.* (2009), Aznar (2011) utilizaram resíduos de café para obtenção de carvão ativado; enquanto Cruz Junior (2010) utilizou resíduos de espécies nativas da região Amazônica (Caroço de Açaí, Casca de Cupuaçu e Ouriço da Castanha); Schettino Junior (2004) utilizou casca de arroz; Vargas (2010) utilizou vagens de Flamboyant (*Delonix regia*); Nievesberg (2012), casca do tungue

(*Aleurites fordii*). Na Tabela 3 consta a produção média anual de carvão ativado a partir de diferentes matérias-primas.

Tabela 3 – Produção anual de carvão ativado a partir de diferentes materiais

Materiais	Produção Anual de Carvão Ativado (t/ano)
Madeira	130.000
Carvão mineral	100.000
Linhito	50.000
Casca de coco	35.000
Turfa	35.000
Outros	10.000

Fonte: SCHETTINO JUNIOR, 2004

2.6.2. Características físico-químicas do carvão ativado

As principais características do carvão ativado são: área superficial, superfície química, tamanho, estrutura e distribuição dos poros. Essas características são determinadas principalmente pela matéria-prima e os processos de produção utilizados (DIAO; WALAWENDER; FAN, 2002; AZNAR, 2011).

2.6.2.1. Superfície química

A superfície química do carvão ativado é determinada com base nos grupos funcionais presentes na superfície interagindo na matriz do carvão que está repleto de átomos de carbono insaturados e formando complexos superficiais (CLAUDINO, 2003; WIBOWO, 2007; AZNAR, 2011).

O oxigênio é o mais importante átomo nesta configuração, podendo determinar características ácidas ou básicas nos carvões ativados, em função dos grupos que pode formar. Radicais com alta quantidade de oxigênio determinam

características ácidas; radicais com baixa quantidade, características básicas. Carboxilas, lactonas e fenóis determinam características ácidas, enquanto piranos, éteres, carbonilas e hidroxilas determinam características básicas. Essas características superficiais podem ser alteradas através de tratamento com agentes oxidantes e temperatura de processo (BANSAL; DONNET, 1993; WIBOWO, 2007). Na Figura 5 estão representados os principais grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados.

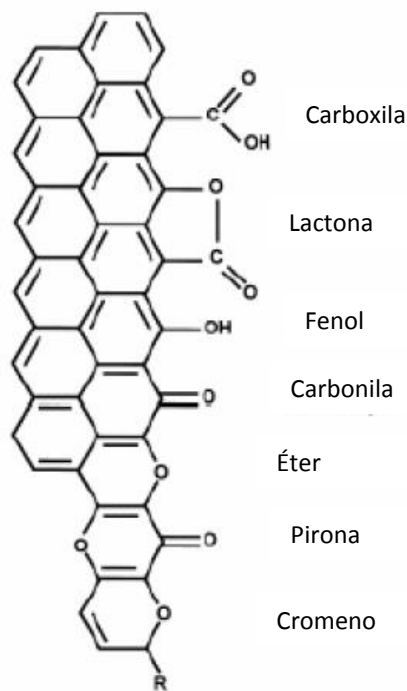


Figura 5 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões
Fonte: SCHNEIDER, 2008

2.6.2.2. Propriedades texturais

A área superficial é uma das mais importantes características, quanto maior for, maior será a capacidade de adsorção do carvão ativado. Em geral, carvões com alta microporosidade apresentam maior área superficial. A determinação das propriedades texturais ocorre a partir de informações extraídas das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BANSAL; GOYAL, 2005; CRUZ JUNIOR, 2010; AWOYEMI, 2011).

As isotermas de adsorção, baseadas em um sistema gás-sólido, podem ser utilizadas para entender a natureza do processo de adsorção: monocamada, multicamada, preenchimento de microporos, condensação capilar. Assim como são base para a obtenção de dados para cálculo das propriedades texturais (SING, 1982). A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica as isotermas em seis tipos, conforme Figura 6.

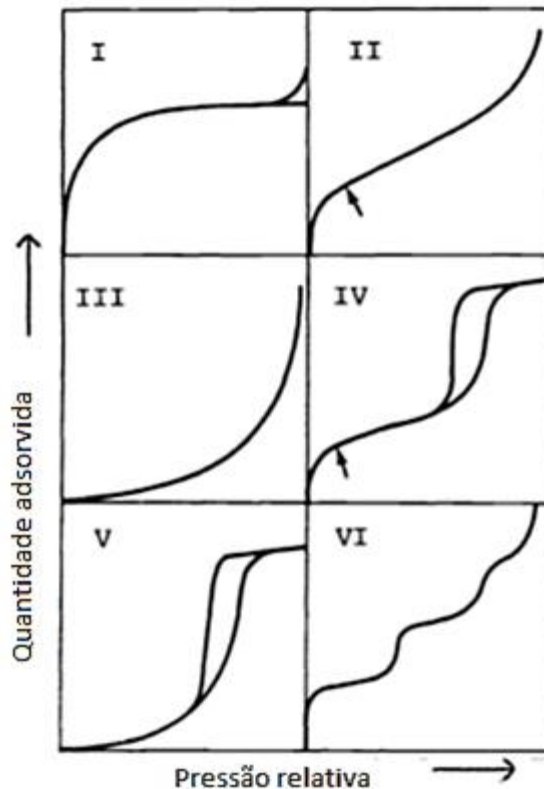


Figura 6 – Tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC
Fonte: SING, 1982

A isoterma tipo I é característica de sólidos microporosos e área superficial externa relativamente baixa. A adsorção é limitada pelo volume de microporos. A isoterma tipo II é característica de materiais macroporosos. O ponto indicado pela seta representa o estágio onde a monocamada é completada e inicia a adsorção multicamada. A isoterma tipo III não é muito comum, representando uma interação fraca entre adsorvente e adsorbato. Característica de materiais mesoporosos, a isoterma tipo IV apresenta histerese, que é associada a condensação capilar que ocorre em poros entre 2 e 50 nm. Assim como a isoterma tipo III, a isoterma tipo V não é comum e também representa uma interação fraca entre adsorvente e adsorbato. A isoterma tipo VI representa adsorção multicamadas que acontece por etapas em uma superfície uniforme e não porosa (SING, 1982).

A área superficial (S_{BET}) é geralmente determinada pela aplicação da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), onde, a partir dos valores obtidos na isoterma de adsorção de gás nitrogênio (a 77K), determina-se a área superficial do carvão ativado (BURWELL, 1976). A equação de BET é dada por:

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{Vm * C} + \frac{C - 1}{Vm * C} * \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Onde,

V = volume de gás adsorvido a pressão P/P₀

V_m = volume do adsorbato constituindo a monocamada de cobertura da superfície

C = constante de BET

É necessário linearizar a equação em um gráfico 1/[V*(P/P₀)] x P/P₀ e, então, a equação da área superficial é dada por:

$$S_{BET} = \frac{Vm * N * Acs}{M}$$

Onde,

N = número de Avogadro (6,023 x 10²³ molécula mol⁻¹)

M = peso molecular do N₂ (14 g mol⁻¹)

Acs = área da secção transversal ocupado por cada molécula de adsorbato (0,162 nm² para N₂)

Equipamentos comerciais, entretanto, estão disponíveis para análise de adsorção e dessorção de N₂ e os valores de área superficial, assim como volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos, diâmetro médio dos poros, distribuição de poros podem ser obtidos através do próprio software do sistema (exemplos: Quantachrome, Autosorb, Micromeritics ASAP 2400) (HESS; HERD, 1993; BANSAL; GOYAL, 2005).

Os poros formados durante a produção do carvão ativado, podem apresentar tamanhos variados. A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC – classifica os poros em microporos, mesoporos ou macroporos com base no tamanho dos mesmos, onde apresentam diâmetro inferior a 2 nm, entre 2 e 50 nm e os maiores que 50 nm, respectivamente; conforme Figura 7 (SING, 1982).

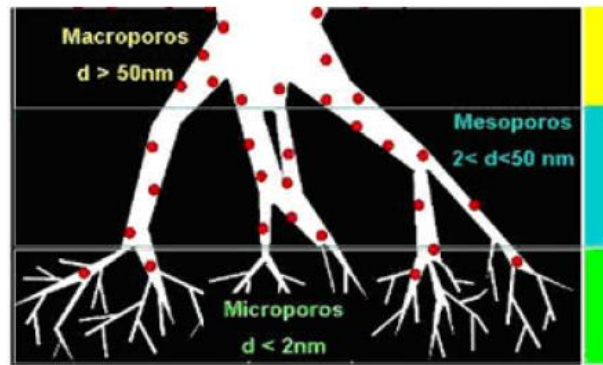


Figura 7 – Classificação do tamanho do poro
Fonte: IUPAC *apud* AZNAR, 2011

Os poros também podem ser classificados quanto à sua forma: poros abertos, poros fechados e poros de transporte, como pode ser observado na Figura 8 (IUPAC *apud* CLAUDINO, 2003).

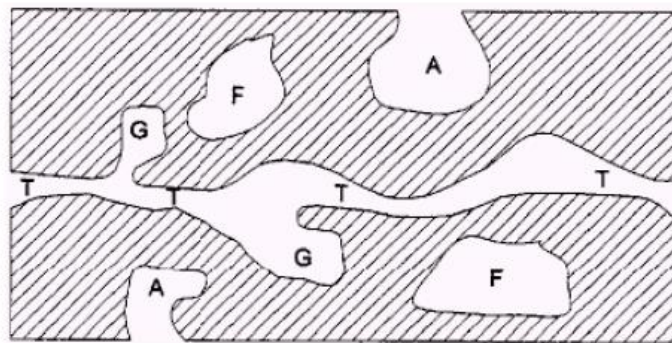


Figura 8 – Diferentes tipos de poros quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola
Fonte: IUPAC *apud* CLAUDINO, 2003

A classificação com base no tamanho é a mais importante porque determina o tipo de molécula que poderá ser mais facilmente adsorvida pelo carvão ativado. Carvões com predominância de microporos irão adsorver melhor moléculas pequenas, como substâncias voláteis; enquanto os mesoporos, substâncias maiores, como os corantes. Os macroporos possuem como principal função o transporte do adsorbato (SING, 1982; CRUZ JUNIOR, 2010).

O volume total de poros, volume de microporos, assim como o diâmetro médio e distribuição de poros também podem ser determinados através de equações que derivam da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 . De acordo com Aligizaki (2006), o volume total de poros pode ser estimado pelo volume adsorvido na pressão de vapor saturado, pois todos os poros são preenchidos nesta condição.

Para calcular o volume de microporos, equações, como a de Dubinin-Radushkevich (DR), são utilizadas. A equação DR é baseada no preenchimento de

poros em pressões baixas e médias. Dubinin também considerou que a interposição de uma molécula a partir da fase de gás para determinado ponto nos filmes adsorvidos depende tanto do adsorbato quanto do adsorvente, e, para garantir uma equação relacionada somente ao adsorvente, incluiu uma constante de afinidade do adsorbato (β) (ALIGIZAKI, 2006; THOMMES; CYCHOSZ; NEIMARK, 2012). Assim sendo, o volume de microporos pode ser determinado pela equação abaixo:

$$V = V\mu \exp\left[-\left\{\left(\frac{RT}{\beta E_0}\right) \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right\}^2\right]$$

Onde,

V = volume do gás adsorvido a uma pressão de equilíbrio P/P_0

$V\mu$ = volume de microporos

T = temperatura

R = constante dos gases

β = constante de afinidade do adsorbato

E_0 = energia de adsorção

P = pressão

P_0 = pressão de saturação de vapor

Barret, Joyner e Halenda utilizam as isotermas de adsorção e dessorção para estimar a distribuição do tamanho dos poros, baseando-se no esvaziamento dos poros contendo líquido e relacionando com o decréscimo da pressão através da equação de Kelvin (o decréscimo da pressão inicia no ponto onde os poros são considerados totalmente preenchidos). A equação de Kelvin determina o raio crítico de um poro cilíndrico, no qual uma condensação capilar ocorre numa pressão relativa específica (ALIGIZAKI, 2006).

$$rk = \frac{-2\gamma * Vmol * \cos\theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

Onde,

rk = raio do poro onde ocorrer a condensação

γ = superfície de tensão do adsorbato

$Vmol$ = volume ocupado por um mol de condensado a temperatura T

θ = ângulo de contato entre o líquido e a parede do raio

R = constante dos gases

T = temperatura

P = pressão

P_0 = pressão de saturação de vapor

Ensaio baseado na adsorção de iodo e azul de metileno podem ser utilizados como indicativos da quantidade de microporos e mesoporos, respectivamente (YENISOY-KARAKAŞ *et al.*, 2004; MALIK; RAMTEKE; WATE, 2007; RUFFORD; HULICOVA-JURCAKOVA; ZHU, 2014).

2.6.3. Produção

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: pirólise e ativação (AWOYEMI, 2011).

O processo de pirólise, também conhecido como carbonização, ocorre em temperaturas de até 800°C e possui a função de remover os materiais voláteis. O ideal é que ocorra em uma atmosfera inerte. Nesta etapa são formados os poros, porém estes ainda estão obstruídos. A etapa seguinte a este processo é a de ativação, a qual é de suma importância para a eficiência do carvão e sua utilização (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988). A Figura 9 apresenta a reação de liberação de materiais voláteis durante a carbonização.

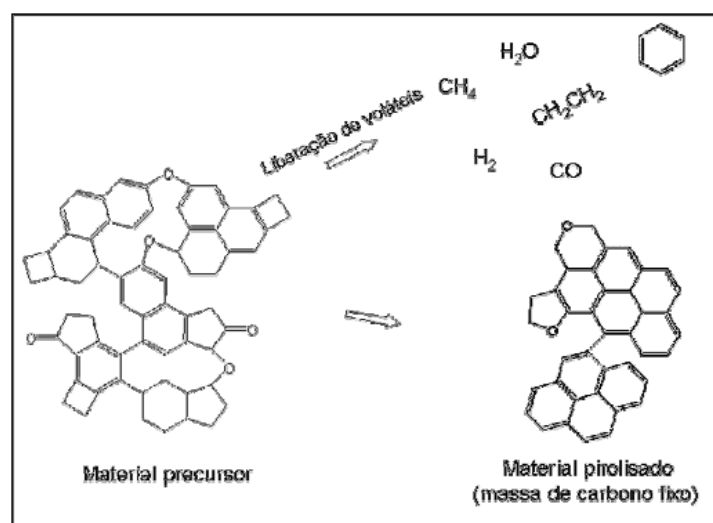


Figura 9 – Reação de carbonização
Fonte: Bandosz *apud* CASTRO, 2009

A ativação pode ser física ou química e os objetivos principais são desobstruir os poros formados na etapa anterior e modificar algumas características como estrutura dos poros, superfície química e a área superficial. A ativação física ocorre através do uso de substâncias como CO₂ e vapor d'água, e o objetivo é oxidar os materiais orgânicos que estavam causando a obstrução dos poros formados na etapa de carbonização. Ocorre em temperaturas entre 800°C a 1100°C. As alterações no carvão ativado são influenciadas pelo agente utilizado, tempo e temperatura de ativação (BANSAL; DONNET; STOECKLI, 1988; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; AWOYEMI, 2011).

A ativação química utiliza a impregnação com agentes químicos para desobstruir os poros formados e alterar as características do carvão ativado. Em geral utilizam-se temperaturas inferiores às utilizadas na ativação física (entre 400°C e 800°C) e o aumento de área superficial é maior. Permite ser realizada juntamente com a carbonização, em uma única etapa. Além do tempo e temperatura de ativação, o agente ativante e sua concentração são variáveis que irão influenciar nas características do carvão ativado (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; CRUZ JUNIOR, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011).

Várias substâncias podem ser utilizadas como agente ativante, a escolha irá depender matéria-prima utilizada e das características desejadas no carvão ativado. Aznar (2011) utilizou diferentes temperaturas e concentrações de H₃PO₄ para ativar carvão a base de resíduos de café. Castro *et al.* (2009) testaram K₂CO₃ como agente ativante para carvão produzido com borra de café. Pereira (2010) testou FeCl₃, ZnCl₂ e uma mistura destes para produção de carvão ativado de casca de café.

Na Figura 10 está apresentado o processo de ativação química de um carvão, que consiste em misturar o material pirolisado juntamente com o agente ativante (previamente diluído em água deionizada) para que ocorra a impregnação do agente ativante. Em seguida é realizada a ativação - em temperaturas que podem variar de 400 a 800°C - e a lavagem cujo objetivo é a remoção do agente ativante (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; CASTRO, 2009; CRUZ JUNIOR, 2010; AWOYEMI, 2011; AZNAR, 2011).

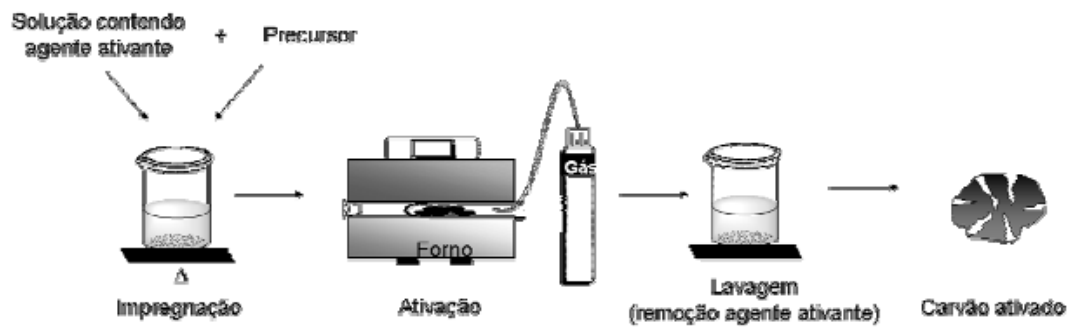


Figura 10 – Processo de ativação química
Fonte: CASTRO, 2009

2.6.4. Tratamento térmico

A superfície química do carvão consiste numa matriz de carbono ligada a heteroátomos como oxigênio, enxofre e fósforo. A presença destes átomos com diferentes eletronegatividades gera características específicas do carvão que influenciam o processo de adsorção. Alguns procedimentos são utilizados para alterar esta superfície química, entre eles ativação (química ou física), tratamento térmico, tratamento em fase líquida (utilizando substâncias oxidantes) (BOEHM, 1994; WIBOWO, 2007).

O tratamento térmico consiste em submeter o carvão que já foi ativado a altas temperaturas e condições atmosféricas controladas, a fim de alterar os grupamentos químicos; principalmente pela alteração de grupamentos envolvendo átomos de oxigênio (BOEHM, 1994; SATO *et al.*, 2007; WIBOWO, 2007).

Papirer, Li e Donnet (1987) observaram que grupamentos ácidos são eliminados tratando termicamente (utilizando temperaturas entre 400 e 800°C) o carvão ativado, pois grupamentos carboxílicos e lactonas são sensíveis ao aquecimento.

A alteração da superfície química ocorre porque em altas temperaturas, grupamentos carboxílicos, lactonas e grupamentos fenólicos são decompostos gerando sítios ativos que, quando expostos, irão formar novos grupamentos pela fixação do oxigênio proveniente do ar ou fluxo de O₂; formando deste modo, grupamentos com características básicas (PAPIRER; LI; DONNET, 1987; WIBOWO, 2007).

2.7. PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo em que moléculas, átomos ou íons de um líquido ou gás são retidos por uma superfície sólida. O material retido é chamado adsorbato, enquanto o outro é denominado adsorvente. O processo de adsorção pode envolver compostos orgânicos e inorgânicos e ocorrer por mecanismos físicos ou químicos (COELHO, 2006; AZNAR, 2011).

A adsorção física é um processo rápido e não seletivo, envolve forças intermoleculares (forças de Van der Waals), pode ocorrer em várias camadas e permite recuperação do adsorvente, ou seja, é reversível. A adsorção química, entretanto, envolve reações químicas entre o adsorbato e adsorvente e transferências de elétrons. A quimiossorção, como também é chamada, ocorre em uma única camada e trata-se de um processo altamente seletivo, no qual a recuperação do agente adsorvente é muito difícil (raramente é reversível) (BURWELL JUNIOR, 1976). A Tabela 4 estão descritas algumas das principais diferenças entre a adsorção química e física.

Tabela 4 – Diferenças entre adsorção química e física

Adsorção Química	Adsorção Física
Fenômeno caracterizado por especificidade química	Fenômeno genérico e ocorre em qualquer sistema sólido/fluido
Há alterações de natureza química por dissociação ou reação, de modo que na dessorção não há recuperação do adsorvente (não é reversível)	São mínimos os efeitos no estado eletrônico do adsorvente e adsorbato. A natureza do adsorvente não é alterada (permite adsorção e dessorção)
Envolve energia de ativação	Não envolve energia de ativação
Forças comparáveis a ligações químicas	Forças de Van der Waals
Adsorção em monocamada	Adsorção em multicamadas

Fonte: BURWELL JUNIOR, 1976

A capacidade de adsorção dos carvões ativados depende das características do adsorvente (como área superficial, superfície química, tamanho de poros) e da afinidade entre este e o adsorbato (CABAL, 2009; AZNAR, 2011).

Isotermas são utilizadas para explicar os processos de adsorção, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados (BURWELL, 1976).

2.7.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção, através de modelos matemáticos, descrevem os mecanismos envolvidos na adsorção; sendo utilizadas para a desenhar processos de adsorção industriais, além de fornecer informações da interação entre o adsorbato e o adsorvente (BANSAL; GOYAL, 2005; KELLER; STAUDT, 2005; AWOYEMI, 2011). De acordo com Bansal e Goyal (2005) é o método mais utilizado para representar o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção.

As isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin são as mais importantes, de acordo com Bansal e Goyal (2005). Sendo que as isotermas de Langmuir e Freundlich são adequadas tanto para processos de adsorção física quanto em processos de adsorção química; enquanto as isotermas de BET e Dubinin são mais importantes para adsorção de gases e vapor em carbonos porosos.

2.7.1.1. Isoterma de Langmuir

A equação da isoterma de Langmuir é uma das primeiras equações utilizadas para explicar os processos de adsorção, sendo que outras equações são derivadas deste modelo. É baseada em algumas suposições, entre elas: o adsorvente é ligado a superfície em sítios definidos, cada sítio acomoda apenas um átomo, molécula ou íon de adsorvente, interações laterais do adsorvente são negligenciadas (BANSAL; GOYAL, 2005; KELLER; STAUDT, 2005).

A equação linearizada de Langmuir pode ser descrita como (APAK, 2006):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K * q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Onde,

C_e = concentração de equilíbrio do líquido

q_e = concentração de equilíbrio do sólido

K = constante de Langmuir relacionada a intensidade de adsorção

q_m = densidade máxima de adsorção

A natureza do processo de adsorção pode ser prevista através do fator de separação (R_L). De acordo com Foo, Hameed (2010), $0 < R_L < 1$ significa que o processo é favorável, $R_L > 1$ o processo de adsorção não é favorável, $R_L = 1$ sistema linear, e se $R_L = 0$ então o processo é irreversível. O valor de R_L pode ser calculado com base na constante K e a concentração inicial do adsorbato (C_o), conforme equação abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + (K \cdot C_o)}$$

2.7.1.2. Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich não prevê a saturação da fase sólida pelo adsorbato, ou seja, os sítios podem adsorver mais de uma molécula. A isoterma de Freundlich representa um processo de adsorção não ideal, reversível e multicamada; sendo amplamente utilizada em sistemas heterogêneos (HASANY; CHAUDHARY, 1996; FOO; HAMEED, 2010).

A equação linearizada pode ser descrita conforme apresentado abaixo (APAK, 2006), onde n e K são constantes de Freundlich.

$$\log q_e = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e$$

Onde,

C_e = concentração de equilíbrio do líquido

q_e = concentração de equilíbrio do sólido

K = constante de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção

n = distribuição da força de ligação entre os sítios superficiais do adsorvente

2.7.1.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich

Geralmente utilizada para representar processo de adsorção onde há distribuição de energia Gaussiana em uma superfície heterogênea. Descreve mecanismo de preenchimento de poros e pode ser utilizada para distinguir adsorção física e química. Uma característica deste modelo de isoterma é que sua dependência da temperatura; e quando os dados de adsorção a diferentes temperaturas são representados graficamente em função do logaritmo da quantidade adsorvida em relação ao quadrado da energia potencial, todos os dados serão ajustados na mesma curva (que é conhecida como curva característica) (FOO; HAMEED, 2010).

2.7.1.4. Isoterma de Temkin

De acordo com Bansal e Goyal (2005), a isoterma de Temkin é derivada daquela proposta por Langmuir, porém, assume que a queda no calor de adsorção apresenta comportamento linear e não logarítmico. Ou seja, o calor de adsorção diminui linearmente com a cobertura da superfície. O modelo considera as interações entre adsorvente e adsorbato (FOO; HAMEED, 2010). A forma linearizada pode ser escrita como:

$$q_e = \frac{RT}{Bt} * \ln A_t + \frac{RT}{Bt} * \ln C_e$$

Onde,

C_e = concentração de equilíbrio do líquido

q_e = concentração de equilíbrio do sólido

A_t = constante de ligação

B_t = constante de Temkin

R = constante dos gases

T = temperatura

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Produzir carvão ativado a partir de borra de café, buscando agregar valor a este resíduo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a borra de café como matéria-prima para fabricação de carvão ativado;
- Produzir carvão a partir de borra de café e ativar quimicamente utilizando 3 agentes ativantes distintos: KOH, K_2CO_3 e mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$;
- Realizar tratamento térmico dos carvões ativados;
- Caracterizar os carvões ativados antes e após tratamento térmico através de infravermelho por transformada de Fourier, adsorção de azul de metileno, índice de iodo, área superficial, volume total de poros, volume de microporos, volume de mesoporos e distribuição do tamanho do poro;
- Realizar ensaios de adsorção utilizando azul de metileno e verificar ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4. METODOLOGIA

4.1. MATÉRIA – PRIMA

Utilizou-se como matéria-prima borra de café solúvel, proveniente 100% de grãos de café arábica (*Coffea arabica*), cedida pela Companhia Cacique de Café Solúvel, situada na cidade de Londrina/ Paraná. Secou-se previamente a borra de café por 24 horas em estufa (fabricante Edutec, modelo DHG 9140A) a 110°C e, em seguida, submeteu-se à separação granulométrica, utilizando peneiras de 0,85 mm de abertura. Armazenou-se em frascos de vidro e manteve-se em temperatura ambiente.

Para comparação de características físico-químicas dos carvões obtidos, utilizou-se carvão comercial em pó, fabricante Impex (Diadema, Brasil), com as seguintes características: perda por secagem a 120°C/4h, máximo de 8%; ferro, máximo de 0,03%; metais pesados (como Pb), máximo de 0,005%; cloreto, máximo de 0,1%; sulfato, máximo de 0,01%; zinco, máximo de 0,0001%; adsorção de azul de metileno (0,15% solução), mínimo de 2 mL/0,1 g.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.2.1. Umidade

Para determinação da umidade utilizou-se a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (1985).

Colocou-se a cápsula de porcelana na mufla – fabricante Quimis (Diadema, Brasil), modelo Q318M21 – 550°C por 2 horas. Após esse período deixou-se a mesma esfriando em um dessecador com sílica gel até temperatura ambiente. Pesou-se a cápsula de porcelana e anotou-se o peso. Pesou-se 5g da amostra na cápsula de porcelana previamente tarada. Aqueceu-se durante 24 horas em estufa (fabricante

EduTec, modelo DHG 9140A) 105°C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante. Realizou-se todas as análises em triplicata.

Cálculo:

$$\text{Umidade} = 100 \cdot N / P$$

Onde,

N = n° de gramas de umidade (perda de massa em g)

P = n° de gramas da amostra

4.2.2. Cinzas

Para determinação de cinzas utilizou-se a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (1985).

Aqueceu-se a cápsula de porcelana em mufla – fabricante Quimis (Diadema, Brasil), modelo Q318M21 – a 550°C por 2 horas. Resfriou-se a mesma em dessecador até temperatura ambiente. Em seguida, pesou-se a cápsula e anotou-se o peso. Pesou-se 5g da amostra na cápsula de porcelana. Carbonizou-se em bico de Bunsen até não sair mais fumaça e em seguida incinerou-se em mufla a 550°C/ 24 horas. Resfriou-se a amostra em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Repetiu-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante. Realizou-se todas as análises em triplicata.

Cálculo:

$$\text{Cinzas} = 100 \cdot N / P$$

Onde,

N = n° de g de cinzas

P = n° de g da amostra

4.2.3. Comportamento térmico

Avaliou-se o comportamento térmico da borra de café através de análise termogravimétrica (TGA) utilizando analisador termogravimétrico TGA 4000, marca

Perkin Elmer (Waltham, Estados Unidos da América). Submeteu-se, aproximadamente 19 mg de amostra, parcialmente seca em estufa a 110°C, a aquecimento a uma taxa 20°C min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 a 800°C, sob fluxo de gás nitrogênio de 20 cm³ min⁻¹.

4.3. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

4.3.1. Equipamentos

Para a produção de carvão ativado utilizou-se uma mufla Zenzimaq (Contagem, Brasil) modelo 2000F, com controlador de temperatura Digimec (São Paulo, Brasil) modelo FHMP. Utilizou-se reator de aço inoxidável, de 17,5 cm de comprimento e 4,5 cm de diâmetro, o reator possui orifícios em ambas as extremidades para permitir o fluxo de gás nitrogênio (Figura 11). Para garantir a entrada de gás nitrogênio no interior do reator, adaptou-se na porta da mufla um tubo de cobre (1/4"); ligou-se o mesmo ao reator através de um conector, conforme pode ser observado nas Figuras 12 e 13, respectivamente.



Figura 11 – Reator de aço inoxidável utilizado para produção de carvão
Fonte: Autoria própria



Figura 12 – Mufla com adaptação na tampa para entrada de gás nitrogênio
Fonte: Autoria própria



Figura 13 – Conector do tubo de cobre e do reator de aço inoxidável
Fonte: Autoria própria

4.3.2. Carbonização

Após secagem e padronização granulométrica, adicionou-se a matéria-prima no reator de aço inoxidável, acomodou-se este no interior da mufla e acoplou-se na tubulação de gás nitrogênio. A carbonização ocorreu em mufla com rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 600°C . Manteve-se essa temperatura por 2 horas em atmosfera inerte utilizando fluxo de gás nitrogênio de 220 mL min^{-1} .

4.3.3. Ativação química

A etapa posterior à carbonização foi a ativação química. Esta etapa tem a função de alterar as características do carvão através do uso de substâncias químicas. Escolheu-se agentes ativantes com características químicas diferentes, sendo eles: base forte, base fraca e composto metálico. Nessas classes de compostos, a escolha baseou-se em outros artigos estudados visando os compostos que geraram maior área superficial na etapa de ativação do carvão. A escolha da temperatura de ativação e da razão agente ativante/material pirolisado baseou-se no mesmo critério da escolha do agente ativante (SCHETTINO JUNIOR, 2004; CASTRO, 2009; CASTRO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2010; AWOYEMI, 2011).

Realizou-se a ativação química com 3 agentes ativantes distintos: KOH, K_2CO_3 e mistura de FeCl_3 e ZnCl_2 . Utilizou-se a razão 4:1 (massa/massa) – agente ativante/carvão – e volume de água deionizada suficiente para dissolução completa do agente ativante; para a mistura de cloreto férrico e cloreto de zinco utilizou-se a proporção 2:2:1 (cloreto férrico/ cloreto de zinco/ carvão). Para uma adequada impregnação do agente ativante nos poros do carvão, submeteu-se a mistura (carvão, agente ativante e água) em ultrassom (40 KHz) por 1 hora. Em seguida, secou-se em estufa a 110°C durante 24 horas.

Inseriu-se, primeiramente, 40 g da mistura agente ativante e carvão no reator, acomodou-se o mesmo no interior da mufla e, através do conector, acoplou-se à tubulação de gás nitrogênio. Realizou-se a ativação em mufla com rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C ; manteve-se esta condição por 2 horas, sob

fluxo de gás nitrogênio (220 mL min^{-1}). Após a ativação lavou-se a amostra com ácido clorídrico 1M (sob agitação por 20 minutos). Em seguida, lavou-se com água deionizada até pH próximo a 4,0. Filtrou-se em funil de Buchner e secou em estufa 110°C por 24 horas.

4.3.4. Tratamento térmico

Para a modificação da superfície do carvão ativado realizou-se o tratamento térmico. Adicionou-se aproximadamente 20 g do carvão no interior do reator de aço inoxidável, levou-se à mufla e realizou-se rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até temperatura de 800°C . Manteve-se esta condição por 1 hora; realizou-se todo o processo sob fluxo de gás nitrogênio (220 mL min^{-1}).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

4.4.1. Rendimento

Determinou-se o rendimento conforme método utilizado por Vargas (2010). Calculou-se o rendimento separadamente para cada etapa do processo.

$$\text{Rendimento (\%)} = (\text{MF}/\text{MP}) * 100$$

Onde,

MF = massa do carvão resultante da etapa analisada (g)

MP = massa do precursor utilizado (g)

4.4.2. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Realizou-se a caracterização das estruturas orgânicas presentes na superfície dos carvões através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Utilizou-se varredura na faixa de 450 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acumulações de 5 varreduras; espectrômetro da marca Perkin Elmer (Waltham, Estados Unidos da América), modelo Spectrum Two.

Preparou-se o disco misturando 1 mg da amostra com 2000 mg de KBr (marca Pike Technologies, *Spectroscopic Creativity* - Fitchburg, Estados Unidos da América) em moinho de ágata, seguido de compressão; utilizou-se pastilhador manual por 5 minutos.

4.4.3. Adsorção de azul de metileno

Tomou-se como referência a metodologia utilizada por Cruz Junior (2010), porém, repetiu-se a análise adaptando a massa utilizada (de 0,5 g para 0,1 g).

Pesou-se 0,5 g do carvão ativado (previamente seco em estufa a 105°C/1h), inseriu-se em frascos Erlenmeyers e adicionou-se 50 mL de solução de azul de metileno 1,2 g L^{-1} . Agitou-se por 30 minutos a 150 rpm, temperatura de 25 ° C. Após a etapa de filtração, submeteu-se a solução remanescente à medição de absorção espectrofotométrica no comprimento de onda 665 nm. Quando necessário, retirou-se alíquotas de 1 mL da solução e diluiu-se em ácido acético 0,25% para balões volumétricos de 100 mL.

Realizou-se a quantificação da concentração remanescente de azul de metileno por regressão linear obtida pela construção de curva de calibração analítica nas concentrações de: 0,24; 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6; 12 mg L^{-1} . Realizou-se todas as medidas espectrofotométricas em espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo lambda 25 (Waltham, Estados Unidos da América).

Repetiu-se a análise descrita acima utilizando 0,1 g de carvão ativado (para as amostras antes e após o tratamento térmico, assim como para o carvão comercial), pois verificou-se que com 0,5 g (exceto para o carvão ativado com cloreto férrico e

cloreto de zinco) os carvões adsorveram, aproximadamente, 100% do azul de metileno adicionado. Realizou-se todas as análises em triplicata.

4.4.4. Índice de iodo

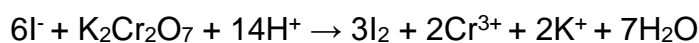
Realizou-se a análise baseada na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991) - MB 3410 Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo, porém, com algumas modificações.

Pesou-se 0,5 g de carvão ativado (previamente seco em estufa a 110°C/1h), e transferiu-se para um Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 5 mL de solução de ácido clorídrico 1:5 (v/v – ácido clorídrico/água) e agitou-se. Deixou-se a solução em ebulição por 30 segundos em chapa térmica. Resfriou-se a temperatura ambiente e adicionou-se 50 mL de solução de iodo 0,1N. Fechou-se e agitou-se o frasco vigorosamente por 30 segundos.

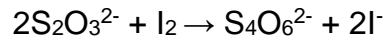
Em seguida, filtrou-se com papel filtro em um funil de vidro. Rejeitou-se os primeiros 10 mL e coletou-se o restante em um béquer. Homogeneizou-se o filtrado e transferiu-se 25 mL para um Erlenmeyer. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até coloração levemente amarelada. Adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% (m/v) e continuou-se a titulação até que a coloração azul tivesse desaparecido. Anotou-se o volume de tiosulfato de sódio gasto. Calculou-se a quantidade de iodo adsorvida através do volume de titulação do iodo remanescente com tiosulfato de sódio, de acordo com as equações abaixo. Realizou-se todas as análises em triplicata.

Utilizou-se a reação do dicromato de potássio formando o iodo (I₂) para cálculo da quantidade de mol de iodo (I₂) presente na solução 0,1 N; solução de dicromato de potássio com fator de correção igual a 1,00.

Reação do dicromato de potássio formando iodo (I₂):



Conhecida a quantidade de mol de iodo na solução utilizada, calculou-se a quantidade remanescente após adsorção com carvão, baseando-se na reação do tiosulfato de sódio com o iodo (I_2):



$$QR = (V \cdot CT) / 1000$$

Onde,

QR = Quantidade de mol de iodo remanescente

V= volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação (mL)

CT = concentração da solução de tiosulfato de sódio ($mol\ L^{-1}$)

Conhecendo-se a quantidade de mol remanescente na solução após a adsorção, calculou-se a quantidade de mol adsorvido.

$$QA = QS - QR$$

Onde,

QA = Quantidade de mol adsorvido

QR = Quantidade de mol de iodo remanescente

QS = Quantidade de mol de iodo na solução de 50 mL adicionada ao carvão

Calculou-se então a quantidade de I_2 adsorvido:

$$QI = (QA \cdot MM) / m$$

Onde,

QI = Quantidade de iodo (I_2) adsorvido g/ g carvão ativado

QA = Quantidade de mol adsorvido

MM= Massa molar do I_2 ($g\ mol^{-1}$)

m = massa de carvão utilizado (g)

4.4.5. Propriedades texturais

Analisou-se as propriedades texturais a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, utilizando o analisador de área superficial Nova 1200e da marca QuantaChrome – Boynton Beach, Estados Unidos da América - (Figura 14). Preparou-se previamente as amostras através de ativação a 150°C durante 3 horas (sob vácuo). A massa utilizada variou para cada amostra analisada.



Figura 14 – Analisador de área superficial Nova1200e - QuantaChrome
Fonte: Autoria própria

Plotou-se o volume do gás adsorvido/dessorvido x pressão relativa e, com base neste, determinou-se as propriedades texturais do carvão utilizando diferentes métodos (através do software QuantaChrome - NovaWin). Calculou-se se a área superficial (S_{BET}) através das isotermas e equação de BET. Obteve-se o volume total

de poros (VT) através da quantidade adsorvida em $P/P_0 = 0,99$. Determinou-se o volume de microporos (V_μ) através da equação de Dubinin e Radushkevich; calculou-se o volume de mesoporos (V_m) pela diferença entre volume total e volume de microporos. Utilizou-se o método BJH (Barret-Joiner-Halenda) para avaliar a distribuição de poros. Calculou-se o diâmetro médio do poro pela equação $4VT/S_{BET}$.

Foi denominado CKOH o carvão que foi ativado utilizando KOH, CFe.Zn o carvão ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco e CK_2CO_3 o carvão ativado com carbonato de potássio. Quando necessário, adicionou-se no final da denominação as letras AT para indicar o carvão ativado antes do tratamento térmico e DT, depois do tratamento térmico. Conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Descrição das siglas utilizadas para denominação dos carvões produzidos

Sigla	Descrição
CKOH.AT	Carvão ativado com KOH antes do tratamento térmico
CKOH.DT	Carvão ativado com KOH depois do tratamento térmico
CFe.Zn.AT	Carvão ativado com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ antes do tratamento térmico
CFe.Zn.DT	Carvão ativado com $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ depois do tratamento térmico
CK_2CO_3 .AT	Carvão ativado com K_2CO_3 antes do tratamento térmico
CK_2CO_3 .DT	Carvão ativado com K_2CO_3 depois do tratamento térmico

4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Realizou-se os ensaios de adsorção em batelada utilizando-se o carvão ativado com KOH após o tratamento térmico, por apresentar melhores características texturais. Conduziu-se todo o ensaio em triplicata.

Preparou-se soluções de azul de metileno em água destilada com concentrações variando de 400 a 1000 mg L⁻¹. Realizou-se os estudos utilizando-se 25 mL da solução de azul de metileno, nas diferentes concentrações preparadas, em contato com 25 mg de carvão ativado em frascos Erlenmeyers. Submeteu-se as amostras a agitação de 150 rpm por 24 horas, temperatura de 20°C.

Para determinar a quantidade de azul de metileno remanescente, submeteu-se as amostras à medição de absorção espectrofotométrica no comprimento de onda 665 nm. Quando necessário, retirou-se alíquotas de 1 mL da solução e diluiu-se em ácido acético 0,25% para balões volumétricos de 100 mL. Realizou-se todas as medidas espectrofotométricas em espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo lambda 25 (Waltham, Estados Unidos da América).

Calculou-se a concentração de equilíbrio (q_e), através da equação abaixo e verificou-se ajuste de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m}$$

Onde,

q_e = concentração de equilíbrio (mg g^{-1})

C_o = concentração inicial de azul de metileno (mg L^{-1})

C_e = concentração de remanescente de azul de metileno (mg L^{-1})

V = volume da solução (L)

m = massa do carvão ativado (g)

Avaliou-se os resultados obtidos por meio de análise de variância (ANOVA) e submeteu-se as médias ao teste de Tukey 5%; utilizou-se o software BioEstat (versão 5.3).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para a caracterização da matéria prima analisou-se os parâmetros de umidade, cinzas e comportamento térmico. Os resultados encontrados para a borra de café: 59,17% \pm 0,20 de umidade e 0,32% \pm 0,05 de cinzas (base úmida) e 0,78% \pm 0,05 (base seca).

Pujol *et al.* (2013) encontraram em amostras de borra de café teor de cinzas inferior a 1%, enquanto Mussatto *et al.* (2011b) encontraram 1,6% de cinzas (base seca). Azevedo (2007) avaliou borra de café de uma indústria nacional e obteve teor de cinzas de 0,49% \pm 0,11 (base seca); enquanto Lago, Antoniassi, Freitas (2002) encontraram valores de cinzas variando de 0,43 a 0,91% em amostras de borra de café, obtidas de 3 indústrias nacionais e que foram previamente secas (umidade variando de 1,37 a 5,54%).

Lago, Antoniassi, Freitas (2002) ao caracterizarem borras de diferentes indústrias, avaliaram que para diferentes borras da mesma indústria (coletaram amostras em 4 extratores de cada unidade industrial) a variação nos valores da composição centesimal não apresentou diferença significativa.

De acordo com Pujol *et al.* (2013), os principais minerais encontrados nas cinzas de borra de café são cálcio, magnésio, potássio, sódio e ferro; sendo o cálcio e o sódio encontrados em maior quantidade. Mussatto *et al.* (2011b) verificaram que os minerais presentes em maior concentração são potássio, fósforo, magnésio e cálcio. Laviola *et al.* (2007) afirmam que o solo e os fertilizantes utilizados influenciam na composição dos minerais. Sabe-se que além das considerações de Laviola *et al.* (2007), a espécie utilizada e variedade, assim como condições de plantio e colheita influenciam na composição química do café e conseqüentemente, do resíduo gerado.

Os baixos valores de cinzas (inferiores a 4%) conferem uma característica favorável quanto ao rendimento no processo de produção de carvão ativado. Altos valores de cinzas na matéria prima reduzem o rendimento no produto final.

Ao final do processamento de café a borra gerada apresentou elevado teor de umidade, o valor encontrado foi de 59,17% \pm 0,20. O elevado teor de umidade da

borra tem impacto financeiro devido ao processo de secagem; porém, esta etapa é essencial para qualquer aplicação deste resíduo. Assim sendo, em termos de custo, os valores oriundos do procedimento de secagem prévia do material, não são um diferencial da produção de carvão ativado. De acordo com Adams, Dougan (1987), para aplicação da borra de café na alimentação animal, esta deve ser seca até 10 - 12% de umidade; enquanto para aplicação como combustível deve ser seca até 33% para garantir uma queima eficiente – com teores de umidade em torno de 75%, o poder calorífico é reduzido para 3300 Kcal, sendo necessário a queima conjunta com óleo combustível. Teores de umidade inferiores a 30% não são considerados seguros devido ao risco de incêndio.

A análise termogravimétrica (TGA ou TG), cujo resultado está ilustrado na Figura 15, indica que após 550°C estabilizou-se a perda de massa da borra de café, restando carbono fixo, que representa aproximadamente, 15% do total de massa.

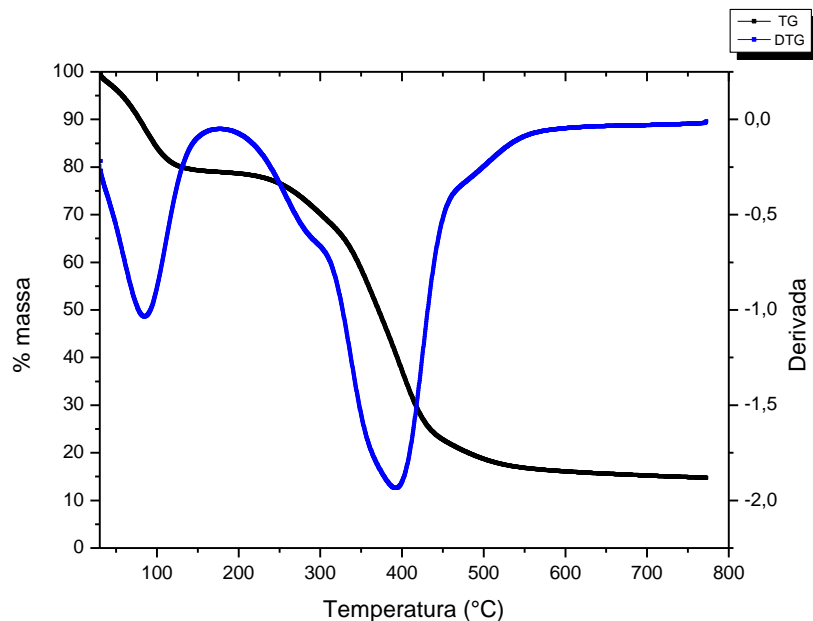


Figura 15 – Termograma da borra de café

A primeira variação, cujo pico é verificado em 100°C através da curva DTG (termogravimetria derivada), é relativa a perda de água do material. A perda de água do material representa, aproximadamente, 21% do total da borra de café.

A segunda variação, entre 100 e 550°C, representa os materiais voláteis. Observando a curva DTG, é possível verificar que a maior perda desses materiais ocorreu entre 350 e 400°C. Os materiais voláteis são representados por gases como

CO₂, NO₂, H₂, SO₂. A borra analisada apresentou, aproximadamente, 81% de materiais voláteis em base seca.

Os resultados obtidos através de análise termogravimétrica são úteis para determinação das temperaturas utilizadas no processamento do carvão ativado e também para o estudo de viabilidade do uso do material na produção do carvão, uma vez que com base no teor de carbono fixo é possível estimar o rendimento.

A análise termogravimétrica da borra de café apresenta, aproximadamente, 21% de água e teor de carbono fixo em base seca de 19%; este valor pode ser utilizado como estimativa para o rendimento do carvão ativado. A partir de 550°C a borra de café apresentou estabilização da perda de massa, sendo a temperatura mínima para o processo de carbonização dessa matéria-prima para produção de carvão ativado.

Pacioni (2013), ao realizar análise termogravimétrica da borra de café, obteve 75,65% de materiais voláteis, 20,90% de carbono fixo e 3,46% de cinzas (valores em base seca). O menor valor de carbono fixo verificado pode ser decorrente do processamento industrial do café precursor da borra, que emprega temperatura e pressão específicas, podendo alterar as características da borra, principalmente aquelas relacionadas ao teor de sólidos solúveis.

A variação entre 100 e 550°C observada na Figura 15 pode ser atribuída a degradação de compostos como óleo, celulose e hemicelulose. Lago, Antoniassi, Freitas (2002) verificaram teor de lipídios na borra de café variando entre 19,9 e 27,83% e de acordo com Pereira *et al.* (2009) o óleo de café apresenta curva de TGA com 4 pontos de perda de massa entre 180 e 590°C, sendo que a maior perda de massa ocorre entre 350 e 400°C.

A celulose e a hemicelulose sofrem degradação em 315 – 400°C e 220 - 315°C, respectivamente, segundo Yang *et al.* (2007); porém, de acordo com os mesmos autores, 80% da hemicelulose se decompõe nesta faixa e os outros 20% podem ser decompostos em temperaturas de até 900°C; enquanto a celulose é quase toda degradada até 400°C. De acordo com Mussatto *et al.* (2011b), a borra de café contém 8,6% de celulose e 36,7% de hemicelulose.

Vargas (2010), que utilizou vagem de Flamboyant para produção de carvões ativados, também verificou a influência da celulose e hemicelulose no comportamento térmico dos mesmos.

Castro (2009) ao analisar o comportamento térmico de borra de café observou um pico referente a perda de água e outro acentuado em 300°C (até aproximadamente 550°C), referente a perda de materiais voláteis.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

5.2.1. Rendimento

O rendimento obtido na etapa de carbonização (utilizando matéria-prima previamente seca) foi de 22,56%. Hirata *et al.* (2002) obtiveram rendimento médio de 29,05% para carvões obtidos de borra de café pirolisados em mufla sem ativação química. O rendimento encontrado foi próximo àquele obtido pelos autores em condições similares de carbonização.

Na etapa de ativação o rendimento variou de 63 a 89%, aproximadamente, em função do agente ativante utilizado. O menor valor foi encontrado na ativação com hidróxido de potássio 63%, enquanto a amostra ativada com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou maior rendimento, 89,25%. Sendo que amostra ativada com carbonato de potássio apresentou rendimento intermediário, 74,29%.

O rendimento da etapa de tratamento térmico foi superior a 80% para todos os carvões analisados (considerando a massa do carvão ativado como massa inicial). Assim sendo, o rendimento total variou de 11,37 a 16,11% dependendo do agente ativante utilizado; ou seja, a cada 100 g de borra de café seca produziu-se em média 13,63 g de carvão ativado e tratado termicamente.

Gao *et al.* (2015) verificaram que um dos fatores que pode afetar o rendimento do carvão é o efeito do agente ativante utilizado, quanto mais drástica a desidratação e despolimerização, menor será o rendimento dada a maior perda de massa do precursor. Assim sendo, bases fortes, como o KOH, causam alterações mais drásticas no material, explicando o menor rendimento frente aos outros agentes ativantes utilizados.

Aznar (2011) avaliou o rendimento de carvão produzido a partir de grãos de café comparando método de ativação física e química, e para a ativação química

variou concentração do agente ativante e temperatura. Observou que o rendimento dos carvões ativados fisicamente variou de 12 a 18%, enquanto que aqueles que foram ativados quimicamente variaram de 35 a 50%.

Vargas (2010) obteve $27,8 \pm 0,5\%$ na etapa de carbonização de carvão a partir de vagens de Flamboyant. Cruz Junior (2010) obteve rendimento de 65%, 61% e 42% para os carvões produzidos a partir de casca de cupuaçu, o ouriço da castanha e caroço de açaí, respectivamente. Indicando que a matéria-prima utilizada também influencia no rendimento do produto final, de acordo com a sua composição.

De acordo com Claudino (2003), parâmetros de processo como temperatura, taxa de aquecimento, natureza da matéria-prima e fluxo de gás de arraste são fatores determinantes para o rendimento de carvões ativados.

5.2.2. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação do infravermelho por transformada de Fourier utilizou-se como literatura Pavia, Lampman e Kriz (2001).

Avaliando o espectro de infravermelho (Figura 16) é possível observar que o carvão comercial apresentou sinais em 1096 e 1622 cm^{-1} , atribuídos, respectivamente, aos estiramentos C-O de álcoois e fenóis e C=C de grupamentos aromáticos. Em 2887 cm^{-1} e 2947 cm^{-1} as bandas são referentes a estiramentos de ligações C-H de alcanos. A banda observada em 3405 cm^{-1} corresponde a vibrações de OH associado.

O carvão sem ativar apresentou sinal em 1107 cm^{-1} indicando a presença de ligações C-O de álcool e éter. Os sinais em 1388 e 1461 cm^{-1} indicam dobramentos C-H de alcanos. Em 1602 cm^{-1} são observadas bandas referentes a estiramentos C=C de grupamentos aromáticos. As bandas em 2851 e 2924 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações C-H de alcanos e em 3429 cm^{-1} estiramentos de OH associado. O carvão comercial apresentou-se muito semelhante ao carvão sem ativar.

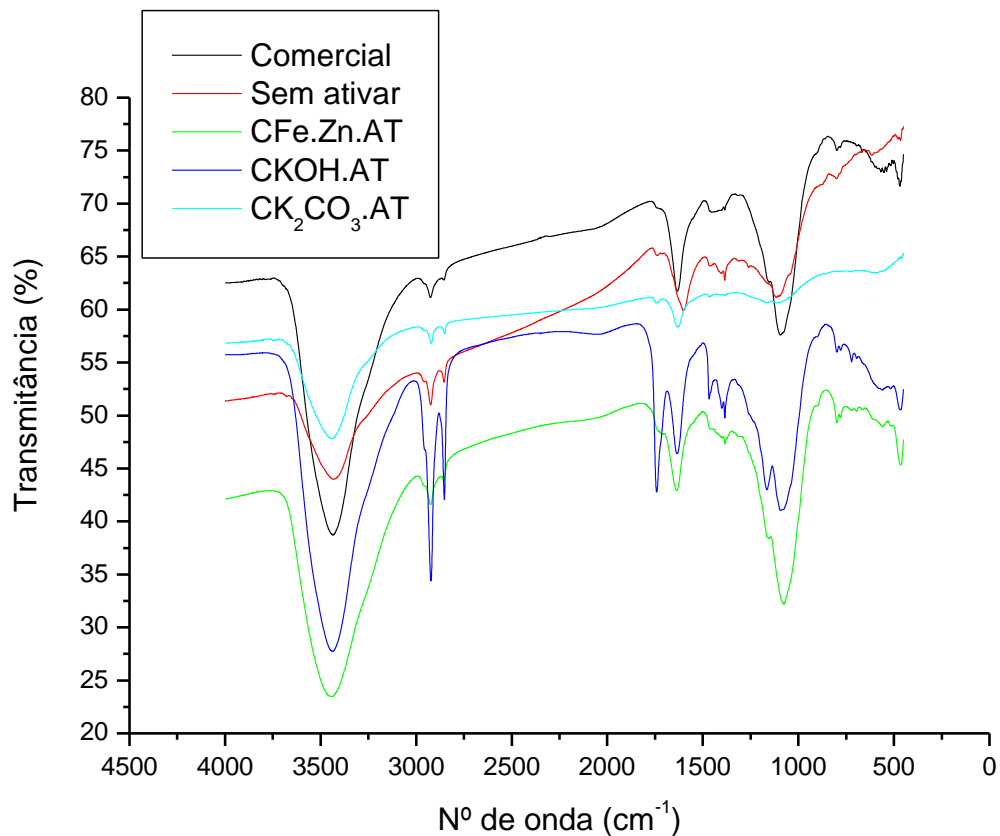


Figura 16 – Espectros de infravermelho dos carvões ativados com diferentes agentes ativantes

Para o carvão ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco, observa-se bandas em 1073 e 1170 cm^{-1} , representando estiramentos C-O de álcoois e fenóis, e as bandas em 1383 e 1422 cm^{-1} representam dobramento C-H de alcanos (como CH_3 , CH_2). Assim como no carvão comercial, foram observados sinais em 1636 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} e em 3448 cm^{-1} , referentes a vibrações de ligações C=C de grupamentos aromáticos, C-H de alcanos e estiramentos O-H, respectivamente.

O carvão ativado com KOH apresentou vibração referente aos estiramentos C-O de álcoois e fenóis em 1083 e 1165 cm^{-1} . Em 1393 e 1471 cm^{-1} ocorrem vibrações relacionadas a CH_2 e em 1636 cm^{-1} vibrações referentes a ligação C=C de grupamentos aromáticos; este comportamento pode ser observado em todos os carvões. Diferentemente dos demais carvões analisados, observa-se vibração em 1743 cm^{-1} , referente a ligações C=O, que propõe a presença de um grupo éster. Assim como os carvões anteriores, mostrou sinais em 2856 e 2926 cm^{-1} de estiramento C-H de alcanos e 3439 cm^{-1} , estiramentos de OH associado. O espectro deste material sugere a presença de variados grupos oxidados em sua superfície com pontos de adsorção polares. Este perfil confere ao carvão ativado com KOH maior capacidade

de adsorção de substâncias básicas, como pigmentos naturais ou sintéticos (HIRATA *et al.*, 2002).

O carvão ativado com K_2CO_3 apresentou vibração em 1165 cm^{-1} indicando estiramentos C-O de álcoois e fenóis. Em 1632 cm^{-1} , vibração referente ao estiramento C=C de grupos aromáticos. Tal qual os demais carvões, apresentou vibrações em 2851 e 2924 cm^{-1} , indicando estiramentos C-H de alcanos e em 3444 cm^{-1} , vibração referente a presença de OH associado.

Os espectros analisados demonstram a capacidade do agente ativante em alterar a superfície química dos carvões. Chiang, Huang e Chiang (2002) avaliaram a alteração na superfície química de carvão ativado tratado com NaOH e verificaram aumento na concentração de grupos funcionais contendo oxigênio, que variou de 40 a 88% dependendo da concentração de base utilizada.

Os resultados do espectro antes e após o tratamento térmico para o carvão ativado com K_2CO_3 térmico (Figura 17) sugerem que houve alteração da superfície química do mesmo, tornando-o mais hidrofóbico, pois se observa o desaparecimento de bandas características de estiramento C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} e a conservação da banda em aproximadamente 1632 cm^{-1} , que pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos. Isto confere ao material a propriedade de ser utilizado para a adsorção de compostos apolares como, por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

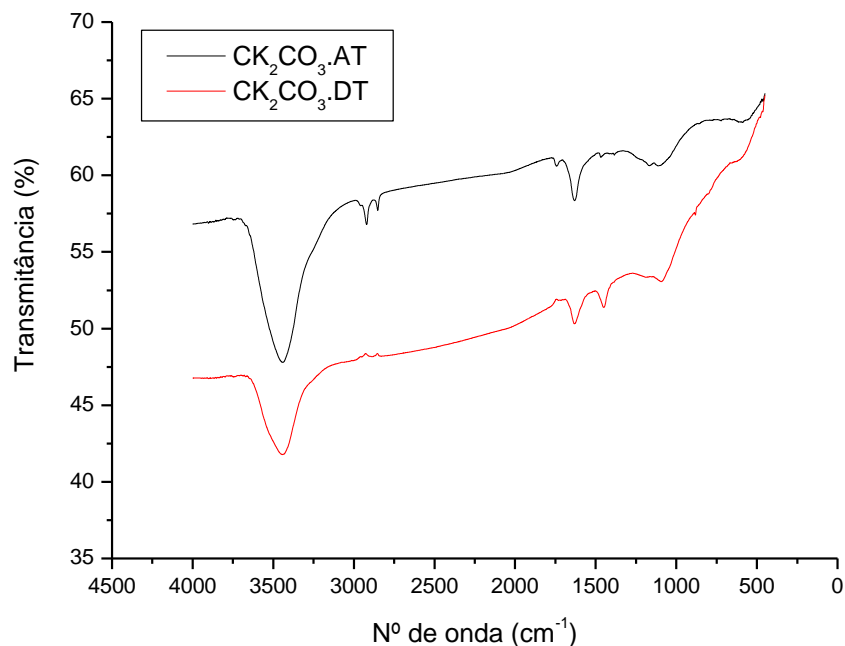


Figura 17 – Espectros de infravermelho dos carvões ativados com K_2CO_3

Os carvões ativados com KOH apresentaram características semelhantes em relação à superfície química antes e após o tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 18.

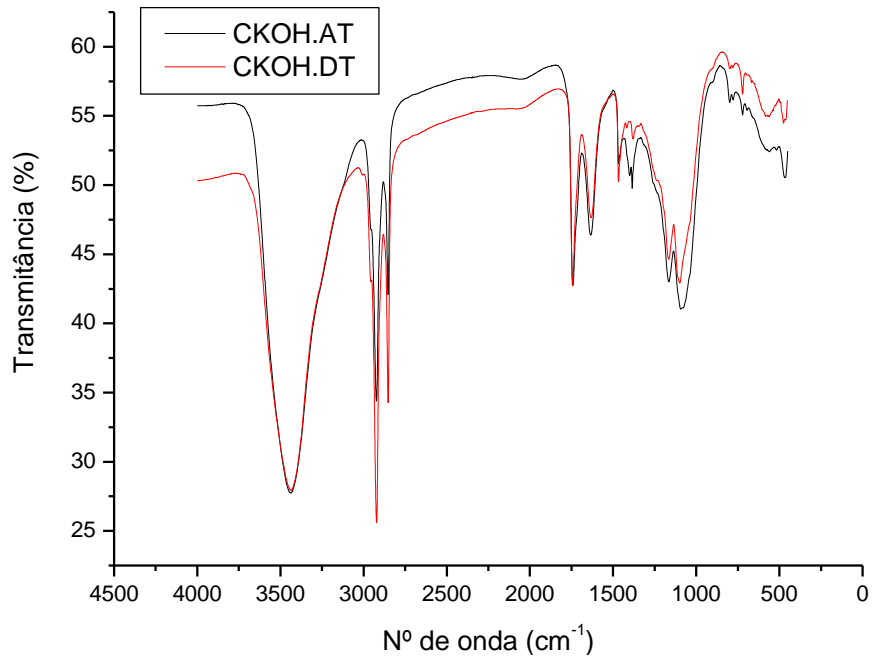


Figura 18 – Espectros de infravermelho dos carvões ativados com KOH

Assim como o carvão ativado com KOH, os carvões ativados com cloreto férrico e cloreto de zinco não apresentaram diferença qualitativa nos grupamentos funcionais presentes na superfície química (Figura 19). Propondo que o tratamento térmico realizado a 800°C não foi eficiente.

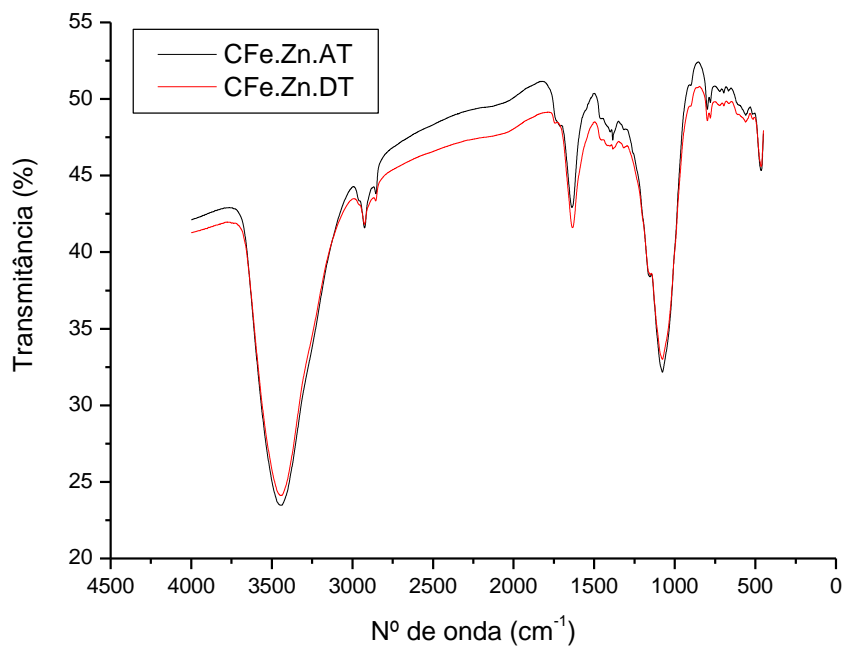


Figura 19 – Espectros de infravermelho dos carvões ativados com FeCl₃ e ZnCl₂

Shin *et al.* (1997) avaliaram o comportamento de fibras de carvão ativado quando submetidos a tratamento térmico a 600, 1100 e 1200°C e observaram que após o tratamento térmico ocorre a redução de grupos contendo oxigênio, tornando o carvão com características mais hidrofóbicas; principalmente quando tratado acima de 1000°C. Verificaram também que a redução de grupos carboxílicos ocorre em temperaturas menores que grupos carbonílicos, e que a liberação de C=O de grupos carbonílicos tem relação com o decréscimo de C=C de grupos não aromáticos.

A superfície química do carvão está relacionada com o composto que se deseja adsorver; compostos hidrofóbicos tendem a apresentar maior adsorção em carvões com superfície química mais hidrofóbica. Wibowo *et al.* (2007) verificaram que a remoção de grupamentos superficiais ácidos pelo tratamento térmico favoreceu a interação do carvão ativado com os anéis aromáticos de benzeno e tolueno, aumentando assim a adsorção.

5.2.3. Adsorção de azul de metileno

Para adsorção de moléculas de tamanho médio, como corantes e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, um aumento na área de mesoporos é uma característica desejável. Uma das consequências do tratamento térmico é a destruição/expansão de microporos, formando mais mesoporos; ou seja, aumentando a quantidade de mesoporos e, conseqüentemente, os valores de mesoporosidade.

A mesoporosidade é determinada pela adsorção de azul de metileno em uma massa de carvão conhecida e pré-determinada e é utilizada para estimar a quantidade de mesoporos. O azul de metileno é uma molécula utilizada como referência na determinação de mesoporos em função do seu tamanho, assim sendo, quanto maior for a adsorção destas moléculas, maior deverá ser a quantidade de mesoporos disponíveis no carvão ativado. Do mesmo modo, para determinação de microporos, utiliza-se solução de iodo como referência.

Na Tabela 6 estão os valores encontrados para remoção de azul de metileno após 30 minutos de contato com o carvão ativado (resultado expresso como mg de azul de metileno adsorvido por g de carvão ativado).

Tabela 6 – Quantidade de azul de metileno removido por grama de carvão ativado

Carvão	Remoção (mg g ⁻¹)	
	Antes Trat. Térmico	Depois Trat. Térmico
CKOH	590,32 ± 1,61	593,78 ± 1,34
CFe.Zn	27,52 ± 4,29	44,46 ± 6,87
CK ₂ CO ₃	186,49 ± 17,96	180,07 ± 9,26
Comercial	201,71 ± 11,23	-

Ao avaliar as diferentes substâncias utilizadas para a ativação do carvão antes do tratamento térmico, verificou-se que a ativação com KOH apresentou remoção do azul de metileno superior aos demais ativantes. O carvão comercial não apresentou diferença significativa quando comparado com o carvão ativado com K₂CO₃. A ativação com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou valores de remoção inferiores àqueles encontrados para os demais carvões. A comparação entre as diferentes substâncias ativantes após o tratamento térmico, incluindo o carvão comercial, apresentou diferenças significativas entre todas as amostras.

Gao *et al.* (2015) verificaram que a ativação de carvão com sais alcalinos favorece o aparecimento de mesoporos. Observaram que, principalmente, aqueles carvões ativados com K₂CO₃, K₂SiO₃ e Na₂Al₂O₄ apresentaram alta área superficial e mesoporos bem desenvolvidos.

Verificou-se que houve aumento significativo na remoção do azul de metileno após o tratamento térmico nos carvões ativados com KOH e mistura de cloreto férrico e cloreto de zinco. Para o carvão ativado com K₂CO₃ o tratamento térmico não foi satisfatório no aumento de adsorção de azul de metileno, conforme esperado; isso pode ter ocorrido devido à influência da superfície química que se tornou mais hidrofóbica (enquanto os outros carvões não apresentaram alterações na superfície química após o tratamento térmico).

Wibowo *et al.* (2007) concluíram que houve alteração na estrutura dos poros de um carvão comercial após o tratamento térmico, sendo que área de microporos reduziu de 761,81 para 734,32 m² g⁻¹, enquanto a área de mesoporos aumentou de 83,74 para 114,65 m² g⁻¹. Observou-se, entretanto, redução na área total (S_{BET}) de 877 para 863,66 m² g⁻¹. Os autores, entretanto, acreditam que a superfície química tenha mais influência nas propriedades de adsorção. Hirata *et al.* (2002) também

verificaram a influência da superfície química na adsorção, sendo que o azul de metileno em função do seu caráter básico apresenta maior afinidade por superfícies com as mesmas características. Justificando, assim, que a maior adsorção de azul de metileno ocorreu no carvão ativado com KOH, pois apresentou superfície mais polar (com a presença de grupamentos oxidados).

É válido ressaltar que tal análise é utilizada para estimar a quantidade de mesoporos, quando outros equipamentos necessários para a quantificação não estão disponíveis. O mesmo é válido para o índice de iodo, que é utilizado para estimar a quantidade de microporos.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que o carvão tratado com cloreto férrico e cloreto de zinco não é indicado para a adsorção de moléculas de tamanho médio. Enquanto a amostra ativada com KOH apresenta grande potencial para a adsorção de tais moléculas; sendo consideravelmente superior ao carvão comercial e a outros trabalhos encontrados na literatura. Os carvões obtidos neste trabalho (exceto aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco) apresentaram adsorção maior ou similar quando comparados com dados disponíveis na literatura. Verificou-se que o agente ativante possui maior influência no resultado de adsorção quando comparado com o tratamento térmico.

Brum *et al.* (2008) ao produzirem carvão ativado a partir de pergaminho de café ativado com $ZnCl_2$, obtiveram adsorção máxima de azul de metileno de 188 mg g^{-1} . Castro (2009), ao produzir carvão ativado utilizando borra de café, obteve adsorção de azul de metileno variando de 47 a 112 mg g^{-1} dependendo da ativação utilizada. Foo e Hameed (2011) obtiveram adsorção de 316,11 mg g^{-1} de azul de metileno quando avaliaram carvão ativado com KOH.

5.2.4. Índice de iodo

De acordo com a Tabela 7 é possível observar a alteração na quantidade de iodo adsorvida para os carvões ativados antes e após o tratamento térmico.

Tabela 7 – Concentração de iodo adsorvido pelo carvão ativado antes e após tratamento térmico

Índice de iodo (mg I ₂ adsorvido/g de carvão)		
	Antes Trat. Térmico	Depois Trat. Térmico
CKOH	1141,328 ± 0,004	1154,350 ± 0,002
CFe.Zn	402,761 ± 0,014	463,862 ± 0,006
CK ₂ CO ₃	936,700 ± 0,007	907,036 ± 0,010
Comercial	843,196 ± 0,012	-

Os agentes ativantes utilizados influenciaram a adsorção de iodo, sendo que se encontrou diferença significativa entre todos os carvões analisados (tanto antes quanto após o tratamento térmico), incluindo o carvão comercial. O tratamento térmico promoveu aumento significativo na adsorção de iodo, exceto para aquele ativado com K₂CO₃, onde observou-se uma redução no índice de adsorção.

A redução no índice de iodo para o carvão ativado com K₂CO₃ após o tratamento térmico está de acordo com a proposta deste tratamento, que entre outras finalidades, tende a aumentar a quantidade de mesoporos; reduzindo consequentemente a quantidade de microporos e reduzindo assim a capacidade do carvão em adsorver moléculas pequenas, como o iodo. Os carvões ativados com KOH e mistura de FeCl₃ e ZnCl₂ apresentaram aumento na adsorção de iodo, assim como de azul de metileno; o que pode sugerir aumento no volume total de poros durante o tratamento térmico.

Apesar de estar de acordo com a proposta do tratamento térmico, pode-se supor a interferência da superfície química na adsorção de iodo, pois o carvão ativado com K₂CO₃ foi o único que apresentou diferença na superfície química antes e após o tratamento térmico. Pereira (2010), entretanto, afirma que a adsorção de iodo pode estar associada a diferentes características superficiais do carvão, uma vez que a reação de iodo mais provável é da adição nas duplas ligações.

Wibowo *et al.* (2007) verificaram redução de 3,61% na área de microporos após tratamento térmico. Porém, de acordo com os autores, o tratamento térmico causa efeitos pouco significantes na estrutura do carvão.

Os resultados obtidos encontram-se dentro da faixa observado por outros autores. Pereira (2010) encontrou 1262 mg I₂ g⁻¹ para carvão obtido de casca de café e ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco. Fonseca (2013), que avaliou carvão

ativado a partir de borra de café, obteve resultados para índice de iodo variando de 461,57 a 540,74 mg g⁻¹ quando utilizado cloreto de zinco como agente ativante e, quando utilizado KOH, os valores variaram de 525,42 a 606,77 mg g⁻¹.

O carvão ativado com KOH apresentou melhor desempenho tanto na adsorção de azul de metileno quanto de iodo, aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou menor desempenho nos dois testes de adsorção e o carvão ativado com carbonato de potássio apresentou-se mais próximo do carvão comercial. Assim como observado na avaliação da adsorção de azul de metileno, o agente ativante teve maior influência no resultado de adsorção de iodo quando comparado com os resultados obtidos pelo tratamento térmico.

5.2.5. Propriedades texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os carvões ativados são apresentadas nas Figuras 20 a 23. As isotermas referentes ao carvão ativado com mistura de FeCl₃ e ZnCl₂ antes e após o tratamento térmico são apresentadas na Figura 20.

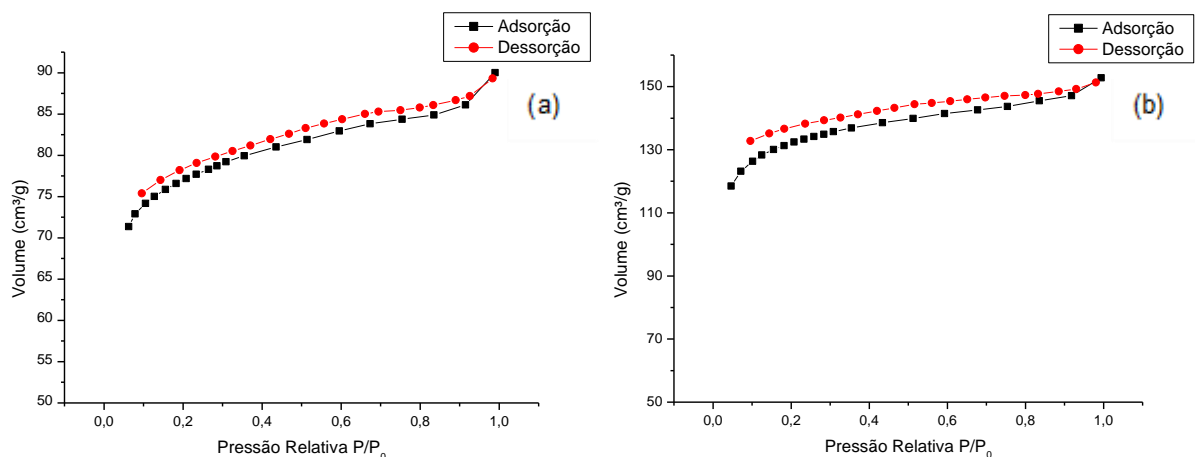


Figura 20 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o carvão ativado com mistura de FeCl₃ e ZnCl₂ antes do tratamento térmico (a) e depois do tratamento térmico (b)

Nas Figuras 21 e 22 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o carvão ativado com K₂CO₃ e para o carvão comercial, respectivamente. A isoterma do carvão ativado com K₂CO₃ tratado termicamente apresentou histere bem acentuada, podendo ser associada a presença de mesoporos.

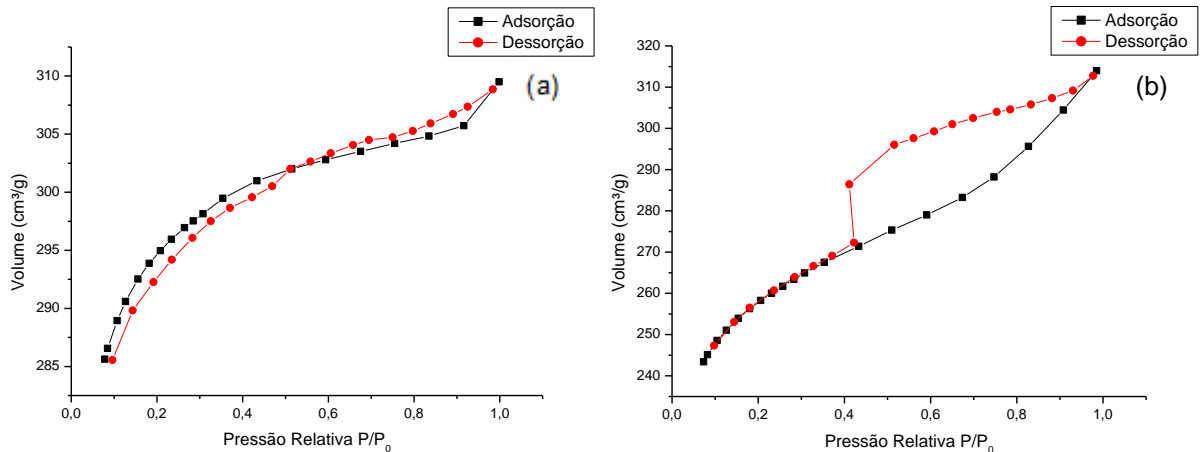


Figura 21 – Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com K_2CO_3 antes do tratamento térmico (a) e depois do tratamento térmico (b)

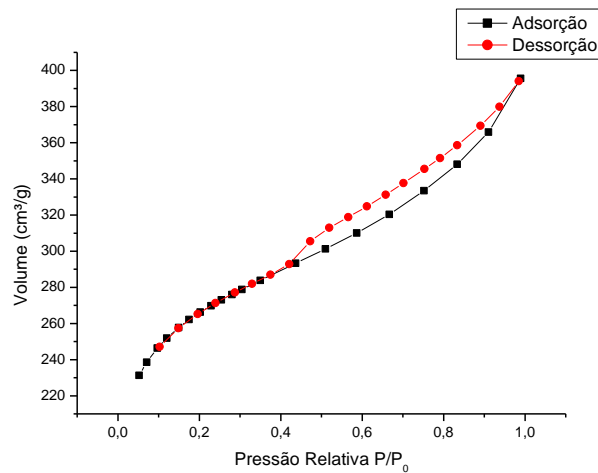


Figura 22 – Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão comercial

O carvão ativado com KOH, assim como aquele ativado com K_2CO_3 , também apresentou histerese após o tratamento térmico. Na Figura 23 estão apresentadas as isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com KOH.

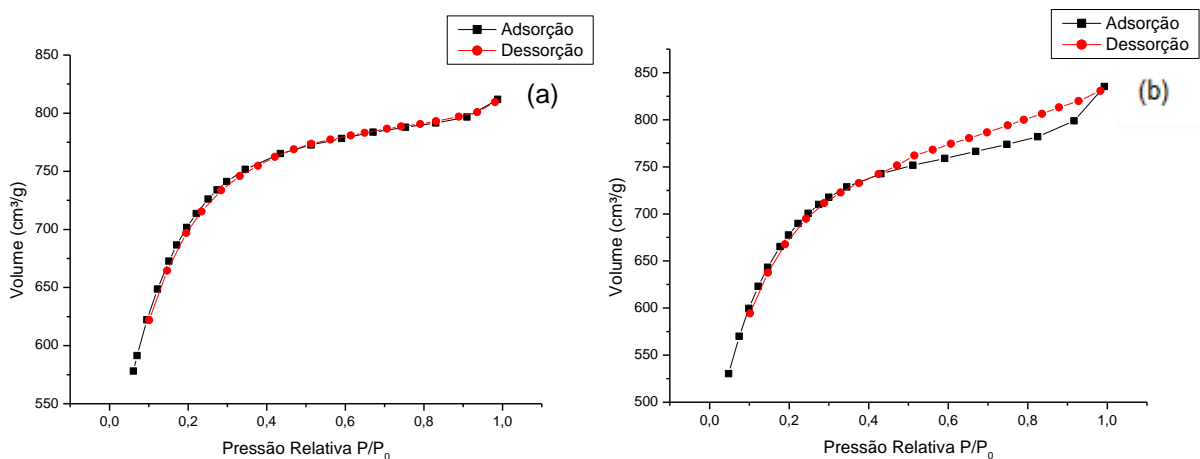


Figura 23 – Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado com KOH antes do tratamento térmico (a) e depois do tratamento térmico (b)

Na Tabela 8 estão apresentadas as propriedades texturais dos carvões. Verificou-se que a ativação química aumentou a área superficial, assim como promoveu o desenvolvimento de estrutura porosa. O carvão ativado com uma base forte (KOH) apresentou maior área superficial, volume total de poros e volume de microporos quando comparado com uma base fraca (K_2CO_3) e a mistura de cloreto férrico e cloreto de zinco. A área superficial (S_{BET}), quando comparada com o material pirolisado, aumentou 30,23 vezes para o carvão ativado com KOH, 11,87 vezes para aquele ativado com K_2CO_3 , enquanto aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou aumento de 3,16 vezes. Esse aumento é devido ao desenvolvimento de estrutura microporosa, de forma que o aumento no volume de microporos foi proporcional ao aumento de área superficial; sendo este volume de $0,044 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o material pirolisado sem ativação, $0,125 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o carvão ativado com a mistura de cloreto férrico e cloreto de zinco, $0,466 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o carvão ativado com K_2CO_3 e $1,209 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para o carvão ativado com KOH.

Tabela 8 – Propriedades texturais dos carvões

	$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)}$	$VT \text{ (cm}^3\text{/g)}$	$V\mu \text{ (cm}^3\text{/g)}$	$Vm \text{ (cm}^3\text{/g)}$	Mesoporos (%)	Microporos (%)
Sem ativar	84,044	0,062	0,044	0,018	29,03	70,97
CKOH.AT	2541,137	1,256	1,209	0,047	3,74	96,26
CKOH.DT	2455,204	1,292	1,168	0,124	9,60	90,40
CFe.Zn.AT	265,955	0,139	0,125	0,014	10,07	89,93
CFe.Zn.DT	462,953	0,236	0,214	0,022	9,32	90,68
CK ₂ CO ₃ .AT	997,594	0,479	0,466	0,013	2,71	97,29
CK ₂ CO ₃ .DT	883,769	0,486	0,417	0,069	14,20	85,80
Comercial	939,857	0,612	0,444	0,168	27,45	72,55

S_{BET} = área superficial; VT= Volume total de poros; $V\mu$ = volume de microporos; Vm = volume de mesoporos

De acordo com Gao *et al.* (2015) quanto maior for o potencial de desidratação e despolimerização do agente ativante, maior será o volume de poros e menor o rendimento. Os resultados encontrados estão de acordo com a afirmação do autor, uma vez que o carvão ativado com KOH apresentou menor rendimento e maior volume total de poros, seguido daquele ativado com K_2CO_3 , enquanto o carvão

ativado com mistura de FeCl_3 e ZnCl_2 apresentou maior rendimento e menor volume total de poros.

Vargas (2010) verificou aumento na área superficial dos carvões à medida que aumentou a proporção de agente ativante; o mesmo foi observado para volume total e volume de microporos. Os valores de área superficial para carvão produzido a partir de vagens de Flamboyant variaram de 304,30 a 2463,12 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ quando a proporção de agente ativante (NaOH) aumentou de 1:1 para 3:1 (agente ativante/precursor). Awoyemi (2011) também verificou aumento da área superficial ao aumentar a proporção de agente ativante/precursor; a área superficial aumentou de 120,7 para 1434 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e o volume de microporos aumentou de 0,026 para 0,403 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ quando a proporção aumentou de 2:1 para 4,5:1 (agente ativante/precursor). O volume total de poros variou de 0,313 a 1,116 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e o agente ativante utilizado foi o KOH . Dessa forma, os elevados valores de área superficial e volume total de poros verificados podem ser consequência da razão de ativante/carvão utilizada.

As características texturais observadas para o carvão ativado com o cloreto férrico e cloreto de zinco podem ser explicadas, pois estes possuem pontos de fusão e ebulição inferiores à temperatura utilizada durante a ativação, sendo possível que os mesmos tenham volatilizado antes de agir sobre o material pirolisado. Oliveira *et al.* (2009) verificaram que quando utilizado FeCl_3 na etapa de ativação a 550°C o material formado não apresentou porosidade devido à temperatura de ebulição do cloreto férrico que é de 285°C (aproximadamente); assim sendo, os autores realizaram a ativação a 280°C quando usado somente o cloreto férrico ou quando misturado ao cloreto de zinco.

A representatividade do volume de mesoporos em relação ao volume total de poros foi inferior a 15% em todos os carvões ativados. Brum *et al.* (2008) ao produzirem carvão de pergaminho de café, utilizando ZnCl_2 como agente ativante, obtiveram área de 521,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, sendo a área de microporos mais de 70% da área total. Castro (2009) obteve área superficial de 950 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, volume total de poros de 0,45 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 0,38 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ de volume de microporos para carvão produzido a partir de borra de café ativado com K_2CO_3 . Enquanto Gao *et al.* (2015) ao produzirem carvão a partir de *Enteromorpha prolifera* ativado com K_2CO_3 encontraram área superficial de 2394,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, volume total de poros de 1,782 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 2,976 nm. A porcentagem de mesoporos no carvão produzido, entretanto foi de 62,57%. Observou-se que a matéria-prima utilizada tem influência nas características texturais,

sendo que os carvões produzidos a partir de borra de café apresentam maior microporosidade.

Os valores de área superficial e volume de poros dos carvões ativados com KOH e K_2CO_3 apresentaram superiores aos verificados na literatura utilizando o mesmo precursor. Destaca-se o carvão ativado com KOH que apresentou área superficial e volume de poros total superior a $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. O carvão ativado com K_2CO_3 apresentou-se levemente superior àquele obtido por Castro (2009) ao utilizar o mesmo agente ativante.

Após o tratamento térmico, como esperado, observou-se redução da área superficial (S_{BET}) em função da redução do volume de microporos e consequente aumento no volume de mesoporos. O aumento observado no volume de mesoporos foi de 2,64 e 5,30 vezes para os carvões ativados com KOH e K_2CO_3 , respectivamente. A área superficial reduziu 1,03 vezes no carvão ativado com KOH e 1,13 vezes no carvão ativado com K_2CO_3 .

Wibowo *et al.* (2007) verificaram, após o tratamento térmico, aumento de 36,91% da área de mesoporos, redução de 3,61% na área de microporos e 1,61% na área superficial total. De acordo com os autores, o tratamento térmico causa efeitos pouco significantes na estrutura do carvão; porém de acordo com os resultados obtidos neste trabalho não é possível afirmar o mesmo. Kang, Bae, Lee (2005), entretanto, verificaram que a redução no volume microporos pode chegar a aproximadamente 90%. Os autores também observaram aumento no diâmetro médio do poro (de 0,77 para 1,22 nm) após tratamento térmico.

Encontrou-se, entretanto, uma exceção para o carvão ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco; no qual houve aumento da área superficial e aumento no volume de microporos. É possível que este comportamento diferenciado seja devido a presença de ferro residual no carvão, em função de um procedimento de lavagem incorreto após o processo de ativação. De forma que após o tratamento térmico, o ferro tenha sido volatilizado, desobstruindo assim os poros e como consequência houve um aumento nos valores de área superficial, volume total e volume de microporos. De acordo com Pereira (2010), quando no processo de lavagem do carvão ativado o ferro não é removido completamente, é possível que este cause a obstrução dos poros.

Pode-se afirmar que o tratamento térmico foi efetivo para alterar as características dos carvões em termos texturais, no entanto não foram observadas

alterações na superfície química, através das análises de infravermelho por transformada de Fourier. Observou-se, exceto para aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco, expansão do volume de mesoporos, tornando o carvão mais adequado para a adsorção de moléculas de tamanho médio. Os carvões com maior volume de microporos são indicados para a adsorção de moléculas menores, como moléculas orgânicas.

O carvão ativado com KOH que apresentou as melhores propriedades texturais, apresentou também melhor índice de adsorção tanto do iodo quanto do azul de metileno. Enquanto aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou menor desempenho e diferenças significativas nas características texturais. O carvão ativado com K_2CO_3 apresentou maior semelhança em todos os ensaios executados quando comparado com o carvão comercial.

Os ensaios de adsorção também foram úteis para estimar mudanças nos carvões após o tratamento térmico. Avaliando-se as propriedades texturais em comparação com a adsorção de azul de metileno, é possível verificar que a remoção não possui relação direta com o volume de mesoporos; dado que o carvão comercial apresentou maior volume de mesoporos entre todos os carvões ($0,168 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), porém, a adsorção de azul de metileno foi de $201,71 \pm 11,23 \text{ mg g}^{-1}$ enquanto o carvão ativado com KOH removeu $590,32 \pm 1,61 \text{ mg g}^{-1}$ (volume de mesoporos $0,047 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Pode-se observar a mesma relação na avaliação do índice de iodo, o aumento de remoção não está diretamente relacionado com o volume de microporos. Sabe-se, porém, que além das propriedades texturais, os processos de adsorção são afetados pela superfície química. A adsorção de iodo pode ser influenciada pela presença de duplas ligações, enquanto a adsorção do azul de metileno pode ser influenciada pela superfície química, dado o caráter básico do corante (HIRATA *et al.*, 2002; PEREIRA, 2010).

Castro (2009) verificou que carvões com maior quantidade de mesoporos possuem maior adsorção do azul de metileno, porém esta capacidade é afetada também pela área superficial e superfície química.

Os índices de remoção, entretanto, podem ser utilizados para estimar a capacidade do carvão quando não há disponibilidade de equipamentos para análise das propriedades texturais. Nunes e Guerreiro (2011) verificaram que o azul de metileno pode ser adsorvido em microporos mais largos; assim sendo, não pode ser estabelecida uma relação direta e precisa entre adsorção de azul de metileno e

volume de mesoporos. Os autores avaliaram modelos matemáticos para relacionar área superficial, índice de iodo e adsorção de azul de metileno, e verificaram que a utilização de apenas um destes testes de adsorção não é suficiente para explicar a variação na área superficial, causando grandes erros. De acordo com os estudos realizados pelos mesmos quando não há disponibilidade de equipamento para o ensaio de adsorção e dessorção de N_2 , aplicação da equação de BET e determinação da área superficial, modelos matemáticos por eles desenvolvidos podem ser utilizados para estimativa da área se conhecidos os valores de adsorção de iodo e azul de metileno.

5.2.6. Caracterização dos poros

A distribuição de tamanho de poro foi estabelecida utilizando-se o método BJH (Barret-Joiner-Halenda) e é importante pois está relacionada com a estrutura porosa e a sua heterogeneidade. Nas Figuras 24 a 27 estão apresentadas as distribuições de tamanho de poro para o carvão comercial e para os carvões ativados antes e após o tratamento térmico, onde dV representa a variação no volume de poros em função do diâmetro do poro.

Observa-se, de acordo com a Figura 24, que a maior parte da adsorção das moléculas de N_2 ocorreu em diâmetro de poro entre 25 e 100 Å.

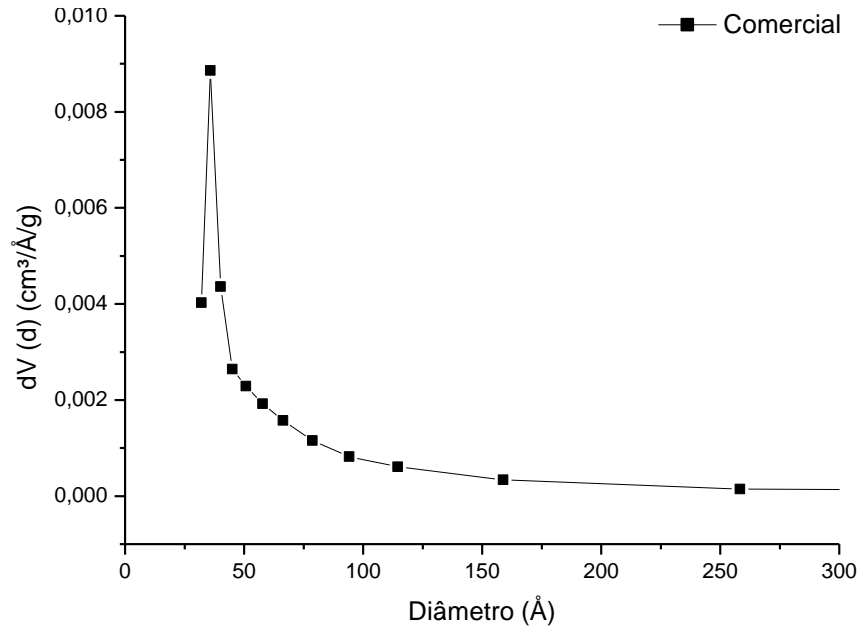


Figura 24 - Distribuição do tamanho de poro para o carvão comercial através do método BJH

Os carvões ativados com FeCl_3 e ZnCl_2 tanto antes quanto após o tratamento térmico apresentaram comportamento com predominância de microporos. Observa-se na Figura 25 que a maior adsorção de N_2 ocorreu em poros de até 50 Å. O tratamento térmico não produziu grande alteração no diâmetro médio de poro, que reduziu aproximadamente 2,5%. O diâmetro médio dos poros encontrados no carvão ativado antes e após o tratamento térmico foram inferiores àqueles encontrados no carvão comercial.

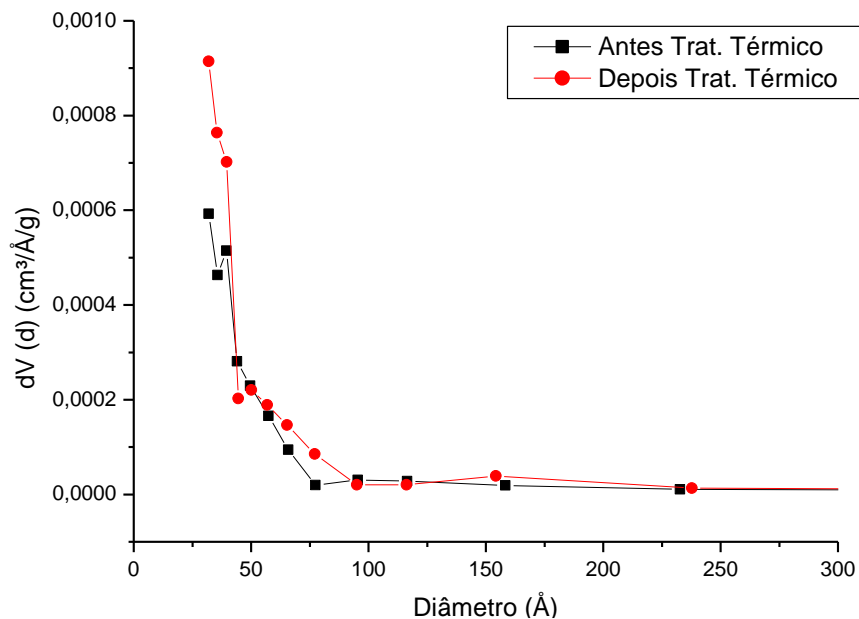


Figura 25 - Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com FeCl_3 e ZnCl_2 antes e após tratamento térmico, através do método BJH

Os carvões ativados com K_2CO_3 , assim como aqueles ativados com cloreto férrico e de zinco, apresentaram maior adsorção de N_2 em poros de diâmetro inferior a 50 Å; tanto antes quanto após o tratamento térmico (Figura 26). Após o tratamento térmico, entretanto, houve aumento de, aproximadamente, 14,5% no diâmetro médio dos poros.

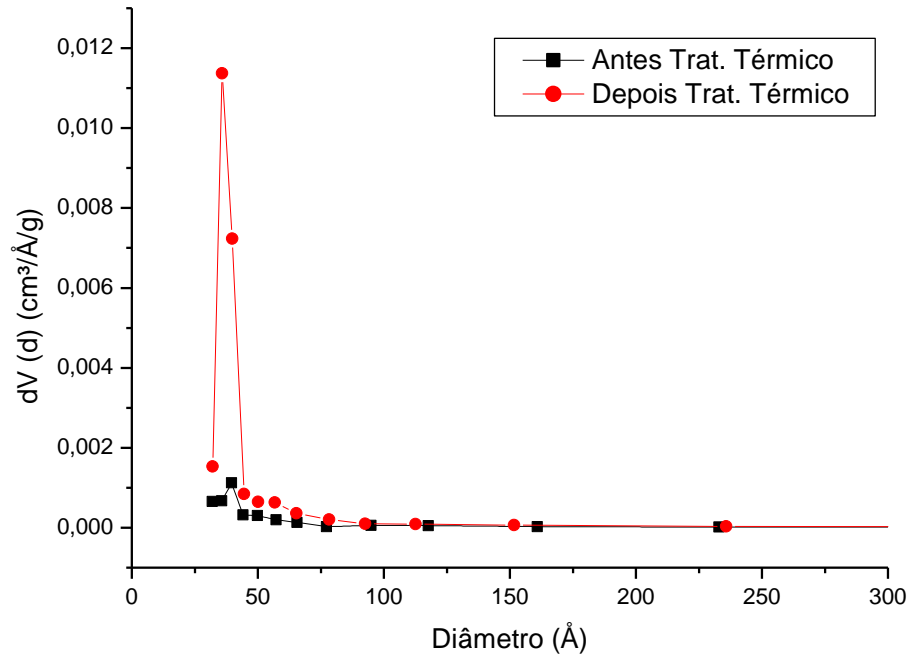


Figura 26 - Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com K_2CO_3 antes e após tratamento térmico, através do método BJH

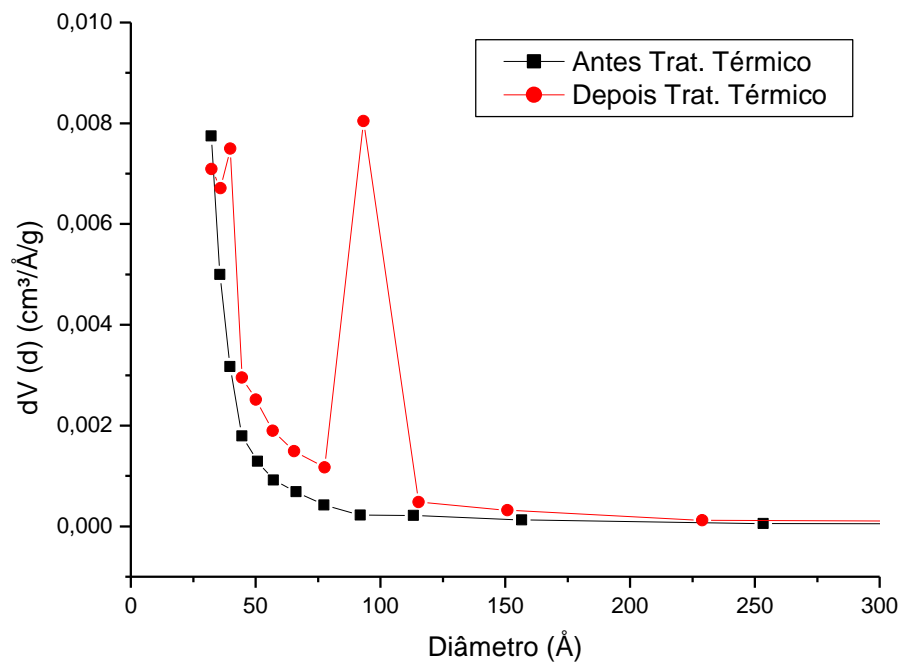


Figura 27 - Distribuição do tamanho de poro para o carvão ativado com KOH antes e após tratamento térmico, através do método BJH

Os carvões ativados com KOH apresentaram maior adsorção de N₂ em poros de diâmetro inferior a 50 Å antes do tratamento térmico e 125 Å após o tratamento térmico (Figura 27). O aumento no diâmetro médio dos poros após a etapa térmica foi de aproximadamente 6,5%.

Pereira (2010) também observou a predominância de microporosidade nos carvões produzidos a partir da borra de café. Verificou que quando utilizado cloreto de zinco como ativante juntamente com o cloreto férrico houve um aumento de tamanho dos poros em função da adição do primeiro.

A distribuição de poros reflete os resultados de volume de microporos e mesoporos, de forma que todos os carvões avaliados apresentaram maior adsorção em poros inferiores a 2 nm, mesmo após o tratamento térmico. Representando maior aplicabilidade de tais carvões na adsorção de moléculas pequenas.

5.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são úteis na determinação de informações sobre o processo de adsorção, como a distribuição das moléculas de adsorbato na interface sólido/ líquido quando o equilíbrio é alcançado, e a capacidade de adsorção do material; sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados. Na Tabela 9 constam as equações linearizadas para os modelos de Langmuir e Freundlich assim como o R² e os valores das constantes obtidos.

Tabela 9 – Regressão linear, constantes e coeficiente de correlação para os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo	Equação	R ²	Constantes	
Langmuir	$y = 0,0003x + 0,0012$	0,9746	K= 4,00	qm= 833,33
Freundlich	$y = 0,1039x + 2,7577$	0,8947	K= 572,40	n= 9,62

Verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor coeficiente de correlação (R² de 0,9746), ou seja, os resultados obtidos tiveram maior

ajuste para o modelo de Langmuir. Isso sugere que o processo de adsorção ocorre em uma superfície homogênea, adsorção em monocamada (o átomo ou molécula do adsorvente é ligado a superfície em sítios definidos).

A constante da equação de Langmuir, q_m , é um indicativo da capacidade máxima de adsorção. O valor encontrado de q_m neste trabalho foi de $833,33 \text{ mg g}^{-1}$, representando a capacidade máxima de adsorção na monocamada. Hameed (2011) encontrou q_m de $316,11 \text{ mg g}^{-1}$ em isoterma de adsorção de azul de metileno com carvão ativado com KOH, enquanto Pezoti Junior *et al.* (2014) encontraram q_m calculado de $274,62 \text{ mg g}^{-1}$ para carvão de casca de buriti ativado com ZnCl_2 . Reffas *et al.* (2010), ao avaliarem carvão ativado obtido de borra de café e ativado com ácido fosfórico, verificaram que os valores de q_m aumentaram de $96,10$ a $181,8 \text{ mg g}^{-1}$ ao aumentar a proporção de agente ativante. A elevada capacidade de adsorção encontrada pode ser relacionada com a elevada área superficial do carvão obtido, que foi de $2455,204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (garantindo maior número de sítios disponíveis para adsorção); ambas sendo influenciadas pelo agente ativante e pela proporção de agente ativante/massa utilizados.

O modelo de Freundlich sugere que a adsorção ocorre em camada heterogênea e o fator n está relacionado à heterogeneidade da camada e intensidade de adsorção. Quando $n = 1$ indica um processo linear, $n < 1$ sugere que o processo de adsorção é químico, enquanto $n > 1$ sugere um processo físico de adsorção. O fator $1/n$ indica a intensidade da adsorção e representa quão heterogênea é a superfície do material; quanto mais próximo de 0, maior a heterogeneidade da superfície do material analisado (FOO; HAMEED, 2010). O valor de n encontrado foi de 9,62 indicando tratar-se de um processo de adsorção físico, enquanto o fator $1/n$ encontrado foi de 0,10. Porém, os valores encontrados demonstram não haver um bom ajuste de acordo com o modelo de Freundlich (R^2 de 0,8947).

6. CONCLUSÃO

A borra de café é um precursor adequado para a produção de carvão ativado por apresentar baixo teor de cinzas e teor considerável de carbono fixo, $0,78\% \pm 0,05$ e 19% (valores em base seca), respectivamente. Sendo adequado que para a produção de carvão ativado a carbonização deva acontecer em uma temperatura mínima de 550°C .

O rendimento médio do carvão ativado foi de $13,63\%$, variando de acordo com o tipo de agente utilizado na etapa de ativação química.

Para o carvão ativado com KOH, por meio da análise de FTIR, pode-se propor a presença de grupamentos éster, além de outros grupos oxidados como éteres e álcoois; sugerindo que carvões tratados com bases fortes geram sítios ativos mais polares e produzam carvões com capacidade de adsorção para substâncias básicas. O que não foi observado nos carvões tratados com outros agentes ativantes.

O carvão ativado com base forte (KOH) apresentou melhor desempenho nos ensaios de adsorção de azul de metileno e índice de iodo, enquanto aquele ativado com cloreto férrico e cloreto de zinco apresentou menor desempenho nos dois testes de adsorção.

O uso de agentes ativantes aumentou a área superficial, assim como promoveu o desenvolvimento de estrutura porosa; com destaque para o carvão ativado com KOH que apresentou maior área superficial ($2541,137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume total de poros ($1,256 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e volume de microporos ($1,209 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) quando comparado com demais carvões avaliados. O carvão ativado com K_2CO_3 apresentou maior semelhança em todos os ensaios executados quando comparado com o carvão comercial.

A distribuição de tamanho de poros para todos os carvões produzidos a partir da borra de café apresentou maior adsorção de N_2 em poros inferiores a 2 nm e o volume de microporos dos carvões obtidos representou mais que 85% do volume total de poros; sugerindo maior aplicabilidade de tais carvões na adsorção de moléculas pequenas.

O agente ativante apresentou maior influência na alteração da superfície química, assim como no resultado de adsorção de iodo e azul de metileno quando

comparado com as alterações causadas pelo tratamento térmico. O mesmo pode ser afirmado em relação às propriedades texturais.

O tratamento térmico a 800°C apresentou pequenas alterações nas propriedades texturais, com alterações significativas nos ensaios de adsorção de azul de metileno e índice de iodo para alguns carvões.

O carvão ativado com KOH e tratado termicamente apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, e apresentou capacidade máxima de adsorção (q_m) de 833,33 mg g⁻¹.

REFERÊNCIAS

ABIC (Associação Brasileira das Indústrias de Café). **Indicadores da Indústria - 2014**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#cons2014.2>>. Acesso em 17/03/2015. 2015a.

ABIC (com Associação Brasileira das Indústrias de Café). **Curiosidades**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=55>>. Acesso em 07/04/2015. 2015b.

ABIC (Associação Brasileira das Indústrias de Café). **Processo produtivo da indústria**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=207>>. Acesso em 07/04/2015. 2015c.

ABICS (Associação Indústrias de Café Solúvel). **O café solúvel**. Disponível em: <<http://www.abics.com.br/index.htm>>. Acesso em 07/04/2015.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **MB 3410 Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ADAMS, M.R.; DOUGAN, J. Waste Products In: CLARKE, R.J.; MACRAE, R. **Coffee Technology**. v. 2. London: Elsevier Applied Science, 1987.

ALIGIZAKI, K.K. **Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements**. New York: Taylor & Francis, 2006.

APAK, R. Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances: theoretical aspects. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. v. 1, 2 ed. New York: Taylor & Francis, 2006.

AWOYEMI, A. **Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering and Applied Science) – University of Toronto, Toronto, 2011.

AZEVEDO, A. S. B. **Caracterização e Aplicação de Fibra de Borra de Café Modificada por Tratamento com Peróxido de Hidrogênio Alcalino**. Dissertação

(Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

AZNAR, J.S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2011.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. **Active carbon**. New York: 1988.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B. Surface groups on carbon black. In: BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; WANG, M.J. **Carbon black**. New York: Marcel Dekker, 1993.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. New York: Taylor & Francis, 2005.

BARBOSA, J.G.; FIGUEREDO, C.H.J.; PEREIRA, A.K.A.; NETO, J.R.B.; OSTROSKI, I.C. Adsorção do íon cádmio em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. **Resumos**. Guarujá –SP, 27 a 30 de abril de 2014.

BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social). Café: (re) conquista dos mercados. José Geraldo Pacheco Ormond. Sérgio Roberto Lima de Paula. Paulo Faveret Filho. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 10, p. 3-56, set. 1999.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, 759-769, 1994.

BRUM, S.S.; BIANCHI, M.L.; SILVA, V.L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, 1048-1052, 2008.

BURWELL JUNIOR, R.J. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units — appendix II Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 46, 71—90, 1976.

CABAL, B., BUDINOVA, T., ANIA, C.O., TSYNTSARSKI, B., PARRA, J.B., PETROVA, B. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, 1150-1156, 2009.

CASTRO, C.S. **Preparação de carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos de meio aquoso.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CASTRO, C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; LIMA, A.; MONTEIRO, K. Produção de carvão ativado a partir de borra de café para adsorção de fenol em meio aquoso. In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. **Resumos.** Fortaleza - Ceará, 2009.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. **Chemosphere**, v. 47, 257-265, 2002.

CLARKE, R.J. The technology of converting green coffee into the beverage. In: CLIFFORD, M.N., WILLSON, K.C. **Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage.** London: Croom Helm, 1985.

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

COELHO, T.L. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana com epicloridina e impregnadas com heparina,** Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006. Dissertação de Mestrado.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). Jorge Queiroz. Perspectivas para a agropecuária. Café. **Perspectivas para a Agropecuária,** Brasília, v. 2, 1-155, 2014.

CRUZ JUNIOR, O.F. **Produção De Carvão Ativado A Partir De Produtos Residuais De Espécies Nativas Da Região Amazônica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DIAO, Y., WALAWENDER, W.P., FAN, L.T. Activated carbon prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. **Bioresource Technology**, v. 81, 45-52, 2002.

FIGUEIREDO, J.J.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ÓRFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, 1379–1389, 1999.

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

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, 2-10, 2010.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, 338–341, 2011.

GAO, Y.; YUEN, Q.; XU, S.; GAO, B. Activated carbons with well-developed mesoporosity prepared y activation with different alkali salts. **Materials Letters**, v. 146, 34–36, 2015.

GEA. **Instat Coffee Plants**. Disponível em: <<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkk5hvjqcCoffeeTeaCocoa>>. Acesso em 24/03/2015.

GONG, Z.; ALEF, K.; WILKE, B.M.; LI, P. Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, 372–378, 2007.

HAMEED, B.H.; RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, 576-581, 2008.

HASANY, S.M.; CHAUDHARY, M.H. Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. **Applied radiation and isotopes**, v. 47, n. 4, 467-471, 1996.

HESS, W. M.; HERD, C.R. Microstructure, morphology and general physical properties. In: BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; WANG, M.J. **Carbon black**. New York: Marcel Dekker, 1993.

HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, M.; TAMURA, T.; TANADA, S. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, Japan, n. 254, 17-22, 2002

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

IOC (Organização Internacional de Café). **Botânica**. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp>. Acesso em 21/03/2015.

KANG, M.; BAE, Y.; LEE, C. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. **Carbon**, v. 43, 1512–1516, 2005.

KELLER, J. STAUDT, R. **Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms**. Boston: Springer, 2005.

LAGO, R.C.A.; ANTONIASSI, R.; FREITAS, S.C. Composição centesimal e de aminoácidos de café verde, torrado e de borra de café solúvel. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO BRASIL, 2, 2002, Vitória. **Anais**. Porto Velho: EMBRAPA, 2002.

LAVIOLA, B.G.; MARTINEZ, H.E.P.; SOUZA, R.B.; ALVAREZ, V.H. Dinâmica de cálcio e magnésio em folhas e frutos de *Coffea arabica*. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, 319-329, 2007.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S.R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, v. 27, 1129-1138, 2007.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Culturas: Café**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>>. Acesso em 21/03/2015.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MARTINS, A.L. **História do Café**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Contexto, 2012.

MUSSATTO, S.I.; MACHADO, E.M.S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J.A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food Bioprocess Technology**, 2011a.

MUSSATTO, S. I., CARNEIRO, L. M., SILVA, J. P. A., ROBERTO, I. C., & TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, 83, 368–374, 2011b.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NUNES, D.L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

NUNES, C.A.; GUERREIRO, M.C. Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers. *Química Nova*, v. 34, n 3, 472-476, 2011.

OLIVEIRA, L.C.A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I.A.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J.P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, 87–94, 2009.

PACIONI, T. R. **Gaseificação de *biochars* de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: estudo cinético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. 3 ed. Australia: Brooks/cole, Thomson Learning, 2001.

PANCHANGAM, S.C.; JANAKIRAMAN, K. Sorptive removal of color from aqueous coffee and tea infusions. **Desalination and Water Treatment**, v. 50, 338-347, 2012.

PAPIRER, E.; LI, S.; DONNET, J.B. Contribution to the study of basic surface groups on carbons. **Carbon**, v. 25, n. 2, 243-247, 1987.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, 1296-1300, 2008.

PEREIRA, J.; PRADOS, C.P.; FRANCO, P.I.B.M.; ALVES, M.I.R.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; LELES, M.I.G.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Produção de biodiesel a partir do óleo da borra do café. In: 3º CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. **Anais**. Brasília: nov. 2009

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PEZOTI JUNIOR, O.; CAZETTA, A.L.; SOUZA, I.P.A.F.; BEDIN, K.C.; MARTINS, A.C.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbono produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa L.*). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, 4401–4407, 2014.

PUJOL, D.; LIU, C.; GOMINHO, J.; OLIVELLA, M.A; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, 423– 429, 2013.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; BENCHEIKH LEHOCINE, M.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, 779–788, 2010.

RUFFORD, T.E.; HULICOVA-JURCAKOVA, D.; ZHU, J. **Green carbon materials: advances and applications**. Singapore: 2014.

SATO, S.; YOSHIHARA, K.; MORIYAMA, K.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 253, 8554–8559, 2007.

SCHETTINO JUNIOR, M.A. **Ativação Química do de Casca de Arroz Utilizando NaOH**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

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

SHIN, S.; JANG, J.; YOON, S.H.; MOCHIDA, I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. **Carbon**, v. 35, n. 12, 1739-1743, 1997.

SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, 1982.

SMITH, R.F. History of coffee. In: CLIFFORD, M.N.; WILSON, K.C. Coffee: **Botany, biochemistry and production of beans and beverage**. London: Croom Helm, 1985.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K.A.; NEIMARK, A.V. Advanced physical adsorption characterization. In: TASCÓN, J.M.D. **Novel carbons adsorbents**. Amsterdam: Elsevier, 2012.

TOKIMOTO, T., KAWASAKI, N., NAKAMURA, T., AKUTAGAWA, J., & TANADA, S. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, 56–61, 2005.

TSAI, W.T., LIU, S.C., HSIEH, C.H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, 63–67, 2012.

USDA (United States Department of Agriculture). **Coffee**: World Markets and Trade. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>>. Acesso em 21/03/2015.

VARGAS, A.M.M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

VIOTTO, L. A. **Projeto e Avaliação econômica de sistemas de Secagem de Borra de Café**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

WERLANG, E.B.; SCHNEIDER, R.C.S.; RODRIGUEZ, A.L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, 156-167, 2013

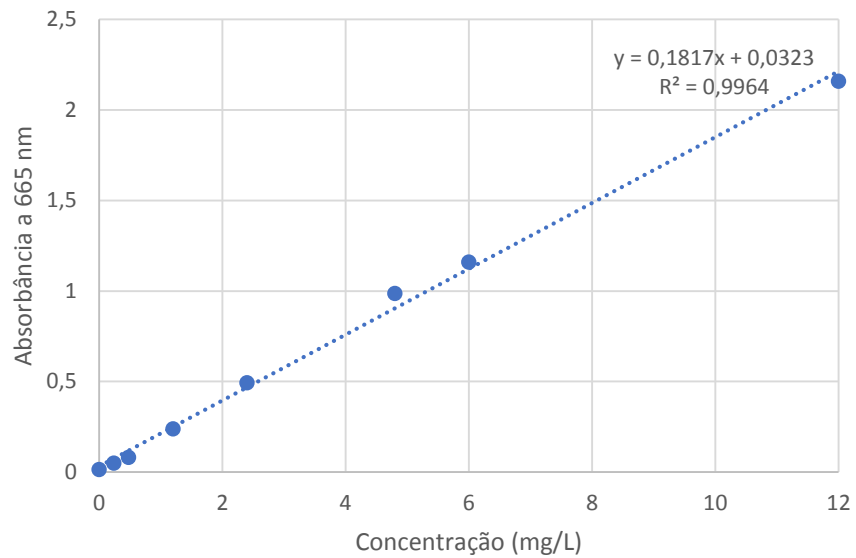
WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, 237–242, 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, 1781–1788, 2007.

YENISOY-KARAKAŞ, S.; AYGÜN, A.; GÜNEŞ, M.; TAHTASAKAL, E. Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. **Carbon**, v. 42, 477-484, 2004.

ANEXO A – CURVA DE ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO

A Figura abaixo representa a curva de calibração utilizada para leitura no espectrofotômetro (comprimento de onda 665 nm) e a equação de reta obtida.



Curva de absorvância de solução de azul de metileno por concentração e equação da reta de regressão linear e R^2