

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

ANA CAROLINA CARNEIRO DA FONSECA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO COMO PRECURSOR BORRA  
DE CAFÉ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2013

ANA CAROLINA CARNEIRO DA FONSECA

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO COMO PRECURSOR BORRA  
DE CAFÉ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia - DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

CURITIBA  
2013

**ANA CAROLINA CARNEIRO DA FONSECA**

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO COMO  
PRECURSOR BORRA DE CAFÉ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO  
DE FENOL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>.Paula Cristina Rodrigues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia(UTFPR)

**Membro 2** –Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>.Fátima de Jesus Bassetti

Departamento Acadêmico de Química e Biologia(UTFPR)

**Orientador** – Prof.Dr. Pedro Ramos da Costa Neto

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Coordenadora de Curso** – Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Valma Martins Barbosa

Curitiba, 30 de abril de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço inicialmente a minha família, amigos e todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram no período deste trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup>. Pedro Ramos da Costa Neto pela orientação e oportunidade na execução desta pesquisa.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), em especial ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), por ceder o espaço físico, materiais, reagentes e demais recursos.

## RESUMO

FONSECA, Ana Carolina Carneiro. Produção de Carvão Ativado Utilizando Como Precursor Borra de Café e Sua Aplicação na Adsorção de Fenol. 2013. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

O presente trabalho oferece um estudo sobre o potencial da borra de café como precursora na produção de carvão ativado e sua aplicação na adsorção de fenol. Seguindo um planejamento fatorial  $2^2$ , as amostras de carvão foram ativadas com soluções de cloreto de zinco ou hidróxido de potássio (ambas com concentração 5 mol/L) e carbonizadas em cápsulas de porcelana ou reator de quartzo em um forno de microondas por 30 minutos. Foram realizados teste de porosidade segundo a metodologia do índice de azul de metileno e número de iodo. A adsorção de fenol foi realizada segundo a metodologia das isotermas e adaptadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. A amostra de carvão ativado com KOH e carbonizada em cápsula de porcelana apresentou os melhores resultados de mesoporosidade (59,92 mg/g), microporosidade (606,77 mg/g) e adsorção de fenol (166,67 mg/g) revelando uma eficiência de 92% na adsorção do poluente comparado ao carvão comercial e confirmando o potencial do uso da borra de café como um resíduo de valor agregado para produção de carvões ativados.

**Palavras - chave:** Carvão ativado, borra de café, microondas.

## ABSTRACT

FONSECA, Ana Carolina Carneiro. Production of Activated Carbon Used As Precursor Coffee Grounds and Its Application in Adsorption of Phenol. 2013. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

This paper provides a study on the potential of coffee grounds as a precursor in the production of activated carbon and its application in adsorption of phenol. Following a factorial design two square, samples of coal were activated with solutions of zinc chloride or potassium hydroxide (both concentration 5 mol / L) and carbonised in porcelain capsules or quartz reactor in a microwave for 30 minutes. Test were performed according to the methodology of methylene blue and iodine number. The adsorption of phenol was performed according to the methodology of isotherms and adapted to the Langmuir and Freundlich models. A sample of activated carbon with KOH and carbonized in porcelain capsule showed the best results of mesoporosity (59.92 mg / g), microporosity (606.77 mg / g) and adsorption of phenol (166.67 mg / g) revealing an efficiency of 92% in the adsorption of the pollutant compared to commercial activated carbon and confirming the potential of using coffee grounds as a residual value for the production of activated carbons.

**Key - Words:** Activated carbon, coffee grounds, microwave.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação das partes da fruta do café. Fonte: MURTHY; NIADU, 2012.....	12
Figura 2: A: Polpa; B: Casca; C: Tegumento; C: Borra. Fonte: MURTHY; NAIDU, 2012.....	14
Figura 3: Sistema de um processo de adsorção. Fonte: Garcia, 2010.....	18
Figura 4: Esquematização do funcionamento de um forno de microondas. Fonte: Haque, 1999.....	24
Figura 5: Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais. Fonte: O autor.....	30
Figura 6: Reator de quartzo. Fonte: O autor.....	32
Figura 7: Cápsulas de porcelana. Fonte: O autor.....	32
Figura 8: Curva analítica do Azul de Metileno.....	35
Figura 9: Curva analítica do Iodo.....	36
Figura 10: Curva analítica do Fenol.....	37
Figura 11: Rendimento bruto dos carvões ativados produzidos.....	38
Figura 12: Índice de Azul de metileno dos carvões ativados produzidos.....	39
Figura 13: Índice de iodo para os carvões produzidos.....	40
Figura 14: Isoterma do fenol utilizando CAP.....	42
Figura 15: Modelo de Freundlich para o CAP.....	42
Figura 16: Modelo de Langmuir para o CAP.....	42
Figura 17: Isoterma do Fenol utilizando o CP KOH.....	42
Figura 18: Modelo de Freundlich para o CP KOH.....	42
Figura 19: Modelo de Langmuir para o CP KOH.....	42
Figura 20: Isoterma do Fenol utilizando o CP ZnCl <sub>2</sub> .....	43
Figura 21: Modelo de Freundlich para o CP ZnCl <sub>2</sub> .....	43
Figura 22: Modelo de Langmuir para o CP ZnCl <sub>2</sub> .....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição elementar da borra de café. Fonte: Castro, 2009.....	15
Tabela 2: Planejamento Fatorial Completo 2 <sup>2</sup> .....	33
Tabela 3: Resultados obtidos das análises para os carvões ativados produzidos....	38
Tabela 4: Parâmetros físico-químicos de adsorção do fenol obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir utilizando os carvões ativados.....	43



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1 Justificativa .....	9
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	11
2.1 Geral .....	11
2.2 Específicos .....	11
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	12
3.1 O Café .....	12
3.2 Resíduos do Café .....	14
3.3 Carvão Ativado .....	16
3.3.1 Características do Carvão Ativado .....	16
3.3.2 Porosidade .....	16
3.3.3 O Processo de Adsorção .....	17
3.3.4 Produção de Carvão Ativado .....	22
3.3.4.1 Precursores .....	22
3.3.4.2 Carbonização .....	22
3.3.4.3 Ativação .....	23
3.3.4.4 Microondas .....	24
3.4 Fenol .....	27
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
4.1 Amostra .....	29
4.2 Equipamentos, Vidrarias e Reagentes .....	29
4.3 Diagrama Esquemático .....	30
4.4 Produção de carvão ativado .....	31
4.4.1 Preparo da amostra para ativação .....	31
4.4.2 Ativação em forno de microondas .....	31
4.4.3 Lavagem, secagem, moagem e armazenamento do carvão ativado obtido .....	33
4.5 Caracterização do carvão ativado .....	34
4.5.1 Mesoporosidade (Azul de Metileno) .....	34
4.5.2 Microporosidade (Número de Iodo) .....	35
4.5.3 pH dos carvões .....	37
4.6 Adsorção de fenol .....	37
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1 Análise da caracterização dos carvões ativados .....	38
5.2 Análise da aplicação dos carvões ativados na adsorção de fenol .....	42
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	46

## 1 INTRODUÇÃO

O café tem uma história bem marcada no Brasil, desde a época em que chegou ao país seu cultivo, devido ao clima e solos favoráveis a produção já se expandia gradativamente. Atualmente o Brasil é o maior produtor de café do mundo, com cerca de 30% do mercado internacional (ABIC, 2012).

A safra nacional do ano de 2013 é de 49,2 milhões de sacas de 60 kg, o que corresponde a 2.949.429 t de café. A área total ocupada com a cultura é de 2.321.777 ha, cerca de 0,6% a menos que a do ano anterior (IBGE, 2013). Para o ano de 2013 foi prevista a maior safra de café já produzida no país, superando o ano de 2002/2003 na qual a safra atingiu 48,48 milhões de sacas. O crescimento na produção de café é contínuo e constante devido às melhorias na utilização da mecanização nas safras, inovações tecnológicas, demanda e qualidade do produto (CONAB, 2012).

Em consequência da grande produção, há também uma elevada geração de resíduos do café. Dentre os principais resíduos têm-se as cascas de café, o pergaminho, a polpa, a mucilagem, a borra e os resíduos líquidos. As destinações desses resíduos normalmente são para a indústria de ração animal, adubos e na queima como combustíveis (VEGRO & CARVALHO, 2006).

Uma alternativa para aumentar o valor agregado aos resíduos do café é a produção de carvão ativado, na qual estudos têm sido realizados e os resultados obtidos são satisfatórios para uso desses carvões como adsorventes de substâncias tóxicas e poluentes ambientais (CASTRO, 2009; CLARK, 2010; CHING et al., 2011; REFFAS et al., 2009).

Em vista do grande potencial dos resíduos do café como precursores para a produção de carvão ativado, é possível utilizá-los na adsorção de compostos tóxicos como o fenol, o qual é uma substância largamente utilizada em indústrias e já se consolidou como um contaminante ambiental indesejável em efluentes.

### 1.1 Justificativa

A quantidade gerada de resíduos agrícolas do café é muito elevada. Levando em conta o valor de 50 % de cascas e 650 kg de borra para cada 1 tonelada de café

verde, é possível realizar uma estimativa do montante de resíduos gerados na safra proposta para 2013 (VEGRO & CARVALHO, 2006).

A produção para o ano de 2013 está baseada em 49,2 milhões de sacas de 60 kg de café verde, o que corresponde a 2.949.429 t (IBGE, 2013). Cerca de 50% dessa quantidade gira em torno de 1.474.714,5 t de cascas de café e a quantidade de borra gerada é de aproximadamente 1.917.128,85 t. Somando a quantidade gerada de cascas e borra de café o valor encontrado é de 3.391.843,35 t de resíduos, ou seja, um valor maior que o da produção, pois a borra gerada possui um alto teor de umidade em sua constituição e necessita de maior tratamento.

Resíduos do café que não são destinados corretamente, chegando aos solos e rios, podem gerar poluição ambiental, tanto na mudança do pH do solo e lixiviação de substância quanto o carreamento de cafeína nas águas dos rios e lençóis freáticos.

Outra importante questão a ser ressaltada é com relação ao custo desse precursor. Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de qualquer matéria carbonácea, normalmente provinda de produtos agrícolas, portanto os resíduos agrícolas como o do café possuem baixo custo de obtenção, uma vez que são gerados em grandes quantidades e sua destinação ainda é estudada.

Portanto, é de grande interesse que a borra de café possa ser convertida em um produto de maior valor agregado como o caso dos adsorventes e ainda ser aplicada a retenção de contaminantes ambientais.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo da produção de carvões ativados a partir da borra de café e sua utilização como potencial adsorvente para a molécula de fenol com a intenção de avaliar a eficiência do adsorvente produzido em comparação ao carvão comercial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

- Produzir carvão ativado utilizando como precursor borra de café e analisar seu potencial para aplicação na adsorção de fenol.

### 2.2 Específicos

- Avaliar o rendimento, granulometria, índices de iodo, de azul de metileno e pH dos carvões ativados obtidos;
- Analisar a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos na adsorção de fenol;
- Avaliar o melhor processo de produção com relação ao ativante utilizado;
- Comparar os resultados tendo como referência o carvão ativado comercial;
- Explanar o potencial de eficiência do carvão ativado produzido da borra de café.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 O Café

O café é originário da cidade de Kaffa, situada na atual Etiópia, mas foram os Árabes que obtinham o monopólio da planta do café e o levaram da Etiópia para o Yêmen onde estabeleceram a primeira plantação do café. Os Árabes foram responsáveis pelo controle do cultivo do café por muitos anos e sua consequente propagação pelo mundo (MURTHY; NAIDU, 2012). O Continente Europeu começou a ter acesso ao café por volta de 1615, o qual era trazido por viajantes. Os holandeses foram os primeiros a conseguirem mudas de café e as cultivaram no jardim botânico de Amsterdam; após essa experiência o cultivo do café espalhou-se para toda Europa, África, Suriname, São Domingos, Cuba, Porto Rico e Guianas e através das Guianas chegou ao Brasil (ABIC, 2012).

Devido às condições climáticas favoráveis do país, o cultivo logo se expandiu para as regiões do Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais. O café nessa época gerou muitas riquezas, aceleração da economia, criação de ferrovias e estradas, desenvolvimento das cidades e até os dias atuais o Brasil é o maior produtor de café do mundo (MURTHY; NAIDU, 2012).

Dentro dos maiores consumidores de café do mundo, pode-se destacar a Finlândia com 12,4 kg per capita / ano, Suécia com 11,45 kg per capita/ano e Dinamarca com 11,03 kg per capita / ano (CHANAKYA; ALWIS, 2004).

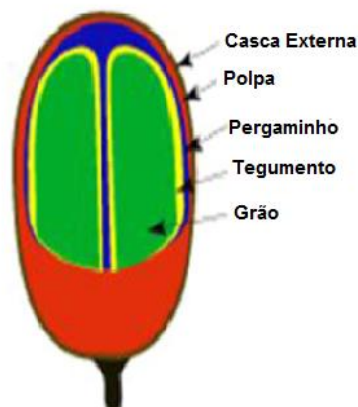


Figura 7: Classificação das partes da fruta do café. Fonte: MURTHY; NIADU, 2012.

A qualidade do café está totalmente ligada a sua produção. Para processar o café existem basicamente três operações, a primeira consiste na retirada da polpa e pode ser realizado através de um método seco ou úmido, onde a casca e a polpa serão separadas dos grãos. A segunda consiste na torrefação dos grãos verdes para incorporação da coloração típica dos grãos de café, aroma e sabor. A última fase consiste na produção dos vários produtos do café, como por exemplo, cafés instantâneos e descafeínados (CHANAKYA; ALWIS, 2004).

O processo mais comumente usado para a despulpa é o sistema úmido que baseia-se na utilização da água para auxiliar na separação da polpa do grão do café, essa é a etapa mais problemática do processo pois gera uma grande quantidade de efluente (HADDIS; DEVI, 2008).

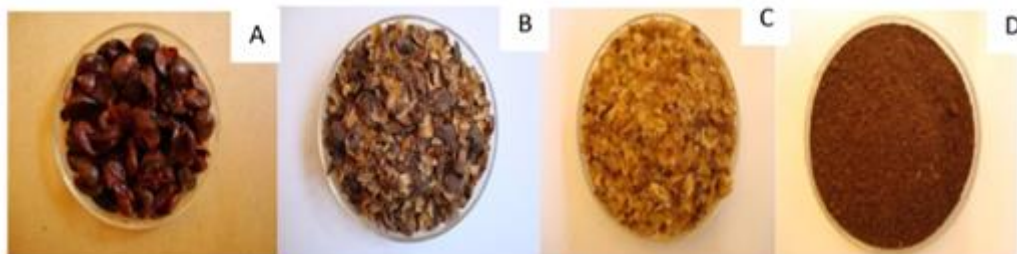
As características marcantes do café como aroma e sabor são definidos pelo processo de torrefação. Nessa etapa ocorrem três fases importantes a serem ressaltadas. A primeira é a secagem do grão de café que irá perder vapor de água e componentes voláteis lentamente modificando sua cor de verde para amarelo, a segunda é a torrefação propriamente dita em que o grão de café sofre bruscas mudanças físicas e químicas por diversas reações e torna-se de coloração marrom com o aspecto do café tipicamente conhecido, a terceira e última etapa é o resfriamento do café cujo este está pronto para o comércio (MURTHY; NAIDU, 2012).

As espécies de café mais utilizadas para o comércio são a do tipo *Robusta* e a do tipo *Arábica*. Há, entretanto, uma grande diferença entre essas duas espécies. A espécie *Robusta* provém de uma planta com alta eficiência de produção, chegando a 1,5 kg de grãos verdes por planta por ano, possui 2% de cafeína e seu sabor é mais denso. Essa planta se desenvolve bem em baixas altitudes e é muito resistente a doenças. O café produzido pela espécie *Robusta* não é comumente encontrado em cafeterias e lojas, seu grão é usado para produzir cafés instantâneos e misturas comerciais. Já a espécie *Arábica* provém de uma planta com menor eficiência de produção, tem um rendimento de até 0,8 kg de grãos verdes por planta por ano, possui 1% de cafeína e seu sabor é muito mais requintado, se desenvolve em altitudes altas e é mais susceptível a doenças e mudanças climáticas. Contudo é a espécie usada em maior escala para a produção de café no mundo, o que significa um maior gasto com os cuidados no cultivo (CHANAKYA; ALWIS, 2004).

### 3.2 Resíduos do Café

A produção do café gera muitos impactos ambientais, entre eles podemos citar a extensa área utilizada para a plantação que com o desmatamento produz perda da biodiversidade, acidez e erosão do solo, a utilização de herbicidas e pesticidas e o processo da retirada da polpa pelo sistema úmido geram grandes quantidades de efluente que podem atingir a quantidade de 23 m<sup>3</sup> por tonelada da fruta processada. (CHANAKYA; ALWIS, 2004). Esse efluente possui características de alto teor de matéria orgânica, sólidos em suspensão, pH ácido e altas taxas de nutrientes. Estudos mostram que esse tipo de resíduo líquido pode ser perigoso para a saúde humana se despejado em locais inapropriados como diretamente nos leitos dos rios ou próximos a residências, os sintomas encontrados são de tontura, irritação nos olhos e na pele, dores estomacais, náuseas e problemas respiratórios (HADDIS; DEVI, 2008).

Os resíduos do café em geral podem ser classificados da seguinte maneira:



**Figura 8: A: Polpa; B: Casca; C: Tegumento; C: Borra. Fonte: MURTHY; NAIDU, 2012.**

- A polpa do café, onde para cada 2 toneladas de café produzidos são gerados 1 tonelada de polpa;
- A casca do café, onde para cada 1 tonelada de café produzidos são gerados 0,18 toneladas de casca;
- O tegumento do café, o qual é um resíduo originário da torrefação do café;
- A borra do café, onde para cada 2 toneladas de café produzidos são gerados 650 kg de borra.

Atualmente a preocupação em alcançar uma produção sustentável na agricultura do café tem aumentado significativamente e países como Brasil, Colômbia, Índia e Indonésia incentivam pesquisas para tornar o processo produtivo do café cada vez menos impactante para o meio ambiente (CHANAKYA; ALWIS, 2004). Algumas pesquisas já realizadas com o intuito de tornar a produção de café mais sustentável, além de sugerir a diminuição do consumo de água e a geração de efluentes, também visam a reutilização dos resíduos do café. Entre as tecnologias encontradas estão à produção de cogumelos, vermicompostagem, produção de etanol, biodiesel, fertilizantes, biogás, energia, adsorventes, alimento para animais e extração de vários componentes (MURTHY; NAIDU, 2012).

Analisando mais especificamente a borra do café, observa-se que ela é obtida através da produção de café solúvel pelas indústrias, pela produção do café coado convencional ou pela produção do café expresso em cafeterias ou residências. Para cada 1 kg de café solúvel, gera-se 2 kg de borra úmida, com cerca de 75 a 80 % de umidade. As quantias geradas em cafeterias, restaurantes, residências, bares e entre outros não possuem registros devido a dificuldade de contabilizar esse tipo de resíduo em diferentes locais (VEGRO & CARVALHO, 2006).

A borra de café é enquadrada como um resíduo classe II A - não inerte, o qual apresenta solubilidade em água, biodegradabilidade e combustibilidade. (Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004, 2004) os usos alternativos para esse tipo de resíduo são para produção de ração animal, utilização como combustível pela queima em caldeiras e produção de adubo (VEGRO; CARVALHO, 2006).

Estudos feitos com a borra de café demonstraram que a sua estrutura morfológica consiste de poros profundos e homogêneos, diâmetro médio dos grãos de 389,18  $\mu\text{m}$ , quantidade de componentes orgânicos 96,15 % e minerais 1,96 %. Os grupos de superfície encontrados em sua maioria são grupos carboxílicos, grupos hidroxílicos, cetonas e aldeídos (AZOUAOU et al., 2010; CASTRO, 2009).

Pela composição elementar pode-se confirmar alta presença de carbono e oxigênio na borra de café, como apresentado na Tabela 1.

**Tabela 5: Composição elementar da borra de café.**

Elemento	C	H	O	N
(%)	53	1,6	38,1	7,3

Fonte: CASTRO, 2009



As características físicas e químicas da borra de café, como já observadas anteriormente, a direcionam para vários estudos como precursora para produção de carvão ativado em busca de novas alternativas para uso deste resíduo, com a intenção de retirá-lo do meio ambiente e minimizar a poluição causada pelo mesmo.

### 3.3 Carvão Ativado

#### 3.3.1 Características do Carvão Ativado

O carvão ativado consiste em um material com alto teor de carbono, estrutura porosa altamente desenvolvida de forma microcristalina - diferente da estrutura do grafite devido à orientação das camadas - elevada área superficial específica e ainda possui heteroátomos ligados aos átomos de carbono, principalmente O, N e H (GORGULHO et al., 2008). Essas propriedades do carvão ativado lhe atribuem grande capacidade de adsorção de moléculas presentes em fases líquidas ou gasosas.

#### 3.3.2 Porosidade

A caracterização do carvão ativado está atribuída a sua estrutura porosa, área superficial específica (diretamente relacionada com a capacidade de adsorção), grupos funcionais (relacionada com a interação com o adsorbato), potencial hidrogeniônico e entre outros. Para classificar o tamanho dos poros, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1997) construiu três principais grupos, de acordo com o diâmetro dos poros:

- microporosos: com diâmetro menor que 2 nm;
- mesoporosos: com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- macroporosos: com diâmetro maior que 50 nm.

Estudos demonstram que a capacidade de retenção do carvão ativado ocorre nos microporos, os quais constituem aproximadamente 95 % da área superficial específica do adsorvente, restando 5% para os mesoporos e macroporos. Porém, estes desempenham uma importante função, pois possibilitam transporte de moléculas no interior do carvão, onde, na maioria dos casos, se encontram as

partículas do adsorbato (BANSAL; GOYAL, 2005). Em análises laboratoriais a determinação de microporosidade pode ser realizada através de testes utilizando iodo e de mesoporosidade através de testes utilizando azul de metileno (MOCELIN, 2007), dentre outros.

### 3.3.3 O Processo de Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno físico ou químico em que uma substância, chamada adsorbato, une-se fortemente à superfície de contato de um material, chamado adsorvente. Essa interação depende de uma enorme gama de fatores, como por exemplo, temperatura, pressão, tempo de contato, massa de adsorvente utilizada por massa de adsorbato, concentração do adsorbato e entre outras (DABROWSKI et al., 2005).

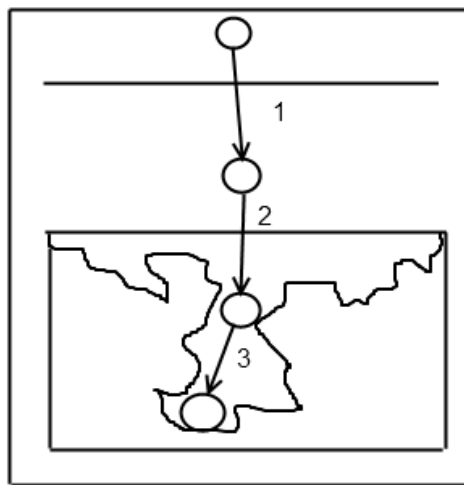
Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. Na adsorção física (fisiosorção) o adsorbato e o adsorvente interagem por forças de dispersão de London. Esse tipo de interação gera um fenômeno reversível, onde é possível observar que mais de uma camada do adsorbato é ligada a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado rapidamente. O tipo de interação é de longo alcance, contudo fraca, liberando uma baixa energia. Já na adsorção química (quimissorção) o fenômeno ocorre contrário ao da adsorção física. O adsorbato é ligado à superfície do adsorvente em forma de apenas uma única camada, há irreversibilidade na ligação e liberação de energia similar a uma reação química. A interação é na forma de ligações químicas, normalmente do tipo covalente (ATKINS, 1999).

O processo de adsorção normalmente é um tratamento de polimento, ou seja, é utilizado no final de alguma seqüência de tratamento. Essa tecnologia pode ser empregada para moléculas orgânicas ou moléculas inorgânicas, alguns poluentes orgânicos tipicamente tratados com esse sistema são pesticidas, fenóis e complexos orgânicos sintéticos (TOLEDO et al., 2005).

Os carvões ativados são materiais já consolidados no uso para tratamentos por processos de adsorção. Os principais motivos para esse fato são pela sua característica em possuir elevada área superficial específica, estrutura porosa, presença de sítios ativos e grupos funcionais. É importante salientar que a capacidade adsorviva do carvão irá depender do precursor utilizado para sua

produção, do tipo de ativação e carbonização e das condições do processo (JUNIOR, 2010).

O mecanismo de adsorção pode ser explicado, de uma forma simplificada desta maneira: O adsorvato, ou seja, a molécula a ser adsorvida da solução para a superfície líquida do adsorvente (1); em seguida a espécie química entra nos poros do adsorvente e em contato com os sítios ativos (2); por fim ocorre a ligação do adsorvato com o sítio ativo do adsorvente por ligações do tipo físicas ou químicas(3) (VALENCIA, 2007).



**Figura 9: Sistema de um processo de adsorção. Fonte: Garcia, 2010**

O processo de adsorção é analisado por uso de cálculos envolvendo a criação de gráficos das isotermas de equilíbrio. Esses gráficos são realizados através de experimentos, sob temperatura constante, que relacionam a concentração no equilíbrio de uma determinada substância versus a massa da espécie adsorvida pela massa de adsorvente utilizada. Alguns modelos de estudo já estão consolidados nessas pesquisas e os mais utilizados são os de Langmuir e Freundlich (BRANDÃO, 2006).

Em um experimento de adsorção é medida certa massa ( $m$ ) de carvão ativado, a qual é misturada com um dado volume ( $V$ ) de uma solução contendo o adsorvato a uma concentração conhecida ( $C_0$ ). Em seguida a mistura é agitada e após o tempo de equilíbrio uma concentração final é alcançada. Essa concentração será a concentração de equilíbrio do líquido ( $C_e$ ) e a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa de carvão ativado e também denominado concentração de

equilíbrio do sólido ( $q_e$ ). Usando a Equação 1 abaixo, pode-se obter o valor da concentração de equilíbrio. Após a obtenção deste valor é possível construir um gráfico de  $q_e$  X  $C_e$  para análise das isotermas de adsorção (JUNIOR, 2010).

Equação 1

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do sólido (mg/g)

$C_o$  = Concentração inicial do adsorbato (mg/L)

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do líquido (mg/L)

$V$  = Volume da solução de adsorbato (L)

$m$  = Massa do adsorvente (g)

#### *Isoterma de Langmuir*

Foi em 1918 que Irving Langmuir formulou uma expressão matemática para descrever uma isoterma experimental (GUIMARÃES, 2006). A equação de Langmuir é aplicada a sistemas que aceitam as seguintes hipóteses: As moléculas do adsorbato aderem-se na superfície do adsorvente em locais definidos (sítios); cada sítio ativo apenas acomoda uma molécula do adsorbato, isso significa que é formada apenas uma monocamada; não há interação entre as moléculas de sítios vizinhos (DANIEL, 2009). O modelo de Langmuir segue a equação 2, abaixo.

Equação 2

$$Q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde:

$Q_e$  = Concentração de equilíbrio do sólido (mg/g)

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do líquido (mg/L)

$b$  e  $q_m$  = Constantes de Langmuir.

A linearização da Equação 2, permite a realização dos cálculos das constantes de Langmuir, então a expressão linearizada segue na Equação 3 abaixo:

Equação 3

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(b \cdot q_m \cdot C_e)} \quad (3)$$

Para obter o valor das constantes basta comparar a equação linearizada com a simples regressão linear ( $y = a \cdot x + b$ ) do gráfico ( $1/q_e$ ) versus ( $1/C_e$ ), desta forma  $y = (1/q_e)$ ,  $a = (1/b \cdot q_m)$ ,  $x = (1/C_e)$  e  $b = (1/q_m)$  (CAPUDI, 2010).

A capacidade máxima que o adsorvente consegue reter em monocamada refere-se à constante  $q_m$  e a energia de ligação entre o adsorvato e o adsorvente refere-se à constante  $b$ . A isoterma de Langmuir também apresenta outra constante, denominada de fator de separação  $R_L$ , esse fator pode ser calculado pela Equação 4 abaixo.

Equação 4

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot C_0)} \quad (4)$$

O parâmetro  $R_L$  é um indicador do processo de adsorção, sendo assim quando a constante  $R_L > 1$  o processo de adsorção é desfavorável, quando  $R_L = 1$  o processo é linear, quando  $R_L = 0$  o processo é irreversível e quando  $R_L$  está entre zero e um o processo é favorável (GARCIA, 2010).

#### *Isoterma de Freundlich*

O modelo da isoterma de Freundlich foi inicialmente proposta apenas como uma expressão empírica, mas alguns pesquisadores mostraram que a expressão tem fundamentação teórica. Seja uma expressão apenas hipotética ou não, o modelo de Freundlich é bastante difundido e largamente aplicado nos teste de

adsorção (CAPUDI, 2010). A isoterma de Freundlich, diferentemente da Lagmuir assume que a adsorção ocorre em multicamadas, em que os sítios podem adsorver mais de uma molécula de adsorvato, porém os sítios não são idênticos, nem sempre estão disponíveis e possuem diferentes energias de adsorção (GARCIA, 2010). A expressão de Freundlich pode ser descrita segundo a Equação 5 abaixo.

Equação 5

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

$Q_e$  = Concentração de equilíbrio do sólido (mg/g)

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do líquido (mg/L)

$K_F$  e  $1/n$  = Constantes de Freundlich.

A logaritmização da Equação 5, permite a realização dos cálculos das constantes de Langmuir, então a expressão fica desta maneira na Equação 6 abaixo:

Equação 6

$$\log q_e - \log K_F = 1/n \log C_e \quad (6)$$

Para obter o valor das constantes basta comparar a equação logaritmizada com a simples regressão linear ( $y = c.x + d$ ) do gráfico ( $\log q_e$ ) versus ( $\log C_e$ ), desta forma  $y = (\log q_e)$ ,  $c = (1/n)$ ,  $x = (\log C_e)$  e  $d = (\log K_F)$  (MULLER et al., 2009).

A constante de Freundlich  $K_F$  refere-se a capacidade de adsorção e a constante  $n$  é denominada fator de heterogeneidade e refere-se a intensidade de adsorção. Quando o valor de  $1/n$  se aproxima de zero, isso significa que há aumento do grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e quando o valor de  $n$  se encontra no intervalo entre 2 e 10, isso significa que o processo de adsorção é favorável (GARCIA, 2010), (CAPUDI, 2010).

### 3.3.4 Produção de Carvão Ativado

Para a concepção do carvão ativado são necessários três principais procedimentos: a escolha do material precursor do carvão, o tipo de tratamento térmico aplicado ao precursor e a ativação elegida para a produção do carvão ativado.

#### 3.3.4.1 Precursores

O carvão ativado depois de produzido exibirá características atribuídas ao seu precursor, por isso o material escolhido para a produção do adsorvente é de grande importância. Esse precursor, preferencialmente, deve apresentar alto teor de carbono e baixo teor de cinzas. Também é de interesse que o custo relativo para a obtenção dessa matéria prima seja baixo.

Atualmente, o foco na procura dos precursores está em resíduos agrícolas, os quais oferecem boas características para a produção do carvão ativado e também são produzidos em larga escala. Alguns exemplos de matérias primas utilizadas são: cascas de coco, de nozes, de arroz, caroços de pêssigo, azeitona, ameixa, e de demais frutas, ossos de animais, madeiras, carvão mineral, turfas, grãos de café e entre outros (CLAUDINO, 2003).

#### 3.3.4.2 Carbonização

O processo de produção do carvão ativado comumente envolve duas etapas, a primeira é a carbonização do material e a segunda é a ativação que pode ser física ou química. A característica final do carvão ativado vai depender, portanto, do precursor utilizado, da técnica de carbonização e da ativação empregados (BANSAL; GOYAL, 2005).

A carbonização ou pirólise consiste no tratamento térmico do material, em atmosfera inerte a uma temperatura inferior a 800°C. Nessa etapa o precursor sofre um pré-tratamento o qual irá eliminar compostos químicos voláteis (H, N, O) e gases leves (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>) em detrimento do aquecimento e da decomposição de

moléculas. (BANSAL; GOYAL, 2005). Ao final do processo o material adquire massa de carbono fixa e uma superfície porosa primária, porém esses poros podem estar bloqueados por produtos da decomposição e então será necessária a ativação para o desbloqueio e aumento dos poros formados (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

A pirólise pode ser realizada em fornos convencionais que transferem calor da parte externa para a interna, por condução ou convecção. Ou também pode ser realizada por fornos de micro-ondas que utilizam ondas eletromagnéticas para transferência do calor. O aquecimento em micro-ondas gera menores perdas de energia para o ambiente, conseqüentemente tem maior economia de energia, produzem carvões em menores tempos de ativação quando comparados aos fornos convencionais e melhora a produção do carvão, pois seu processo ocorre do aquecimento interno para o externo. (YAGMUR et al, 2008).

#### 3.3.4.3 Ativação

A ativação física, também chamada gaseificação, é o processo no qual o material carbonizado sofre reação com um gás oxidante, geralmente vapor de água ou  $\text{CO}_2$  ou uma mistura de ambos em temperaturas na faixa de 800 a 1000°C. Nessa ativação se obtém a maior produção de poros (BOUCHELTA et al., 2008).

A ativação química é realizada pela incorporação de um agente químico desidratante ou oxidante ao precursor que ainda não sofreu carbonização, pois a ativação química tem a vantagem de ser realizada juntamente com a etapa de pirólise e necessita de menores temperaturas na faixa de 350 a 900°C (BANDOSZ, 2006). Os principais agentes químicos utilizados são,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , entre outros. Produtos da decomposição também podem ser encontrados preenchendo os poros do carvão e por isso é necessário retirá-los por processo de lavagem com água ou por solução ácida ou básica (OLIVEIRA et al., 2009).

Comparando-se os dois tipos de ativação, é possível observar que a ativação química tem a vantagem de ser procedida junto com a pirólise utilizando menores temperaturas e produz carvões com poros grandes, podendo ser aplicados a adsorções em fase aquosa. Já a ativação física tem como vantagem ser menos agressiva ao meio ambiente visto que utiliza gases em baixa quantidade e produz

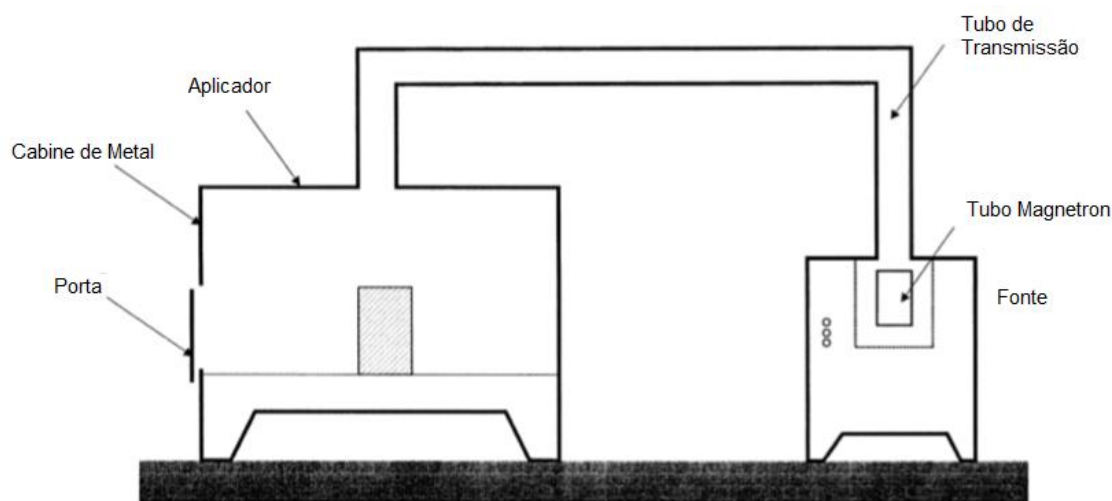


carvões com poros finos, podendo ser aplicados a adsorções de gases (HU; SRINIVASAN; YAMING, 2001).

#### 3.3.4.4 Microondas

Os fornos de microondas atualmente já estão consolidados no uso para aquecimento de alimentos, seja pelo cozimento, secagem, pasteurização, e conservação de materiais (ZHU et. al., 2007). No caso dos alimentos, estudos comprovam que o uso dos microondas para o aquecimento consegue reter mais o sabor, cor e nutrientes tornando o produto com maior qualidade quando comparado com outros métodos de aquecimento (CHANDRASEKARAN et al., 2013).

O sistema operacional de um forno de microondas pode ser descrito desta forma: Uma fonte de energia feita de tubos contendo magnetrons (peça responsável pela liberação e oscilação de elétrons) que gera a radiação eletromagnética, esse campo eletromagnético é transmitido através das linhas de transmissão, as quais transferem energia ao aplicador, no aplicador a energia é absorvida e refletida pelo material processado (THOSTENSON; CHOU, 1999).



**Figura 10: Esquemática do funcionamento de um forno de microondas. Fonte: Haque, 1999**

Os microondas apenas conseguem aquecer os materiais porque trabalham com campos eletromagnéticos que geram energia a qual é absorvida pelos materiais na forma de calor. (CHANDRASEKARAN et al., 2013). Eles utilizam um espectro de ondas eletromagnéticas para o aquecimento dos materiais (ZHU et. al., 2007).

As frequências utilizadas pelos microondas estão classificadas em três grupos: frequências ultra altas (300 MHz a 3 GHz); frequências super altas (3 GHz a 30 GHz); e frequências extremamente altas (30 GHz a 300 GHz) (HAQUE, 1999). Porém, as frequências geradas pelos microondas são as mesmas que são muito utilizadas nos sistemas de telecomunicações, para evitar interferências no processo as frequências foram regulamentadas em nível nacional e internacional para utilização nas pesquisas industriais, médica e equipamentos domésticos (MENÉNDEZ et. al., 2010). Atualmente as frequências utilizadas nos microondas comercializados para residências estão compreendidas entre 0,915 e 2,45 GHz, mais recentemente foram atribuídas novas frequências para produção de materiais (0,9 a 18GHz) (THOSTENSON; CHOU, 1999).

A eficiência de transformação da energia elétrica para energia térmica em um forno de microondas é de aproximadamente 50%. Os comprimentos de onda que ele possui são maiores e possuem menor energia quando comparados a outras formas de energia eletromagnética como a ultravioleta e infra-vermelho (HAQUE, 1999).

Os materiais conseguem interagir com as frequências que o microondas gera por que possuem em sua estrutura molecular propriedades dielétricas, como íons e dipolos. Cada material, portanto, apresenta um dipolo ou íons diferentes e isso implicará uma interação diferente do aquecimento proporcionado pelo microondas para cada tipo de material processado. (CHANDRASEKARAN et al., 2013).

O forno convencional atua transferindo a energia através dos fenômenos de convecção, condução e irradiação oferecendo uma gradiente de temperatura, já o microondas atua transferindo energia através da interação dos campos eletromagnéticos das moléculas que é absorvida na forma de energia térmica pelos materiais, isso oferece uma conversão de energia ao invés de transferência de calor (ZHU et. al., 2007). Isso significa que quando o microondas transfere energia para os materiais, essa energia é disseminada por todo o volume do material e a mudança de temperatura não depende da troca de calor entre a superfície do material. Já para os fornos convencionais a troca de calor depende da interação entre a superfície do material, pois existem os fenômenos de condução e convecção presentes, por isso a mudança de temperatura acontece de forma lenta. Logo, o modelo do uso dos microondas possuem potencial para minimizar o tempo do processo e aumentar a qualidade final do produto. (THOSTENSON; CHOU, 1999).

Uma das maiores críticas ao uso dos fornos de microondas é a distribuição desigual de temperatura, isso é, o calor não é transferido uniformemente pelo material, isso gera algumas regiões onde o material é aquecido rapidamente (geralmente o centro do alimento ou material) e outras em que o aquecimento acontece de forma mais lenta. Esse fato pode acarretar em sérios problemas como no uso do microondas na pasteurização de alimentos e a possível não esterilização total do produto. (CHANDRASEKARAN et al., 2013). Há também a falta de mecanismos que ainda existem para medir a variação de temperatura e controle dos experimentos que podem conter erros sistemáticos. (THOSTENSON; CHOU, 1999). Para medir a temperatura alcançada pelos fornos de microondas são necessárias uma série de cálculos envolvendo diversas variáveis, esses cálculos são realizados atualmente por softwares, porém ainda há muitos estudos nesta área para adquirir resultados mais precisos, uma vez que é necessário levar em consideração as variáveis como espécie de material processado, interação pelos campos eletromagnéticos, volume do sólido e entre outros. (KNOERZER et al., 2008).

É importante destacar que outros fatores também interferem no processo de aquecimento dos microondas, como por exemplo, o tamanho e forma do forno de microondas, a frequência em que o microondas consegue trabalhar, a colocação do material no interior do microondas, densidade, composição, mistura, quantidade de água que o material contém e o tipo de material. (CHANDRASEKARAN et al., 2013).

Há ainda muitas pesquisas em cima da tecnologia dos fornos de microondas e cada vez mais esse sistema está sendo testado e utilizado em diversos tipos de materiais (THOSTENSON; CHOU, 1999). Os fornos de microondas já são largamente utilizados na produção de produtos de carbonos como, por exemplo, nanotubos, polímeros, grafite, carvão ativado e entre outros (MENÉNDEZ et al., 2010). A indústria mineral também os utiliza em grande escala (HAQUE, 1999).

A explicação para essa aceitação e popularidade dos fornos de microondas é devido ao fato deste proporcionar um menor tempo de cozimento dos alimentos, mais segurança, facilidade de manuseio e pouca manutenção (CHANDRASEKARAN et al., 2013). Os microondas possuem uma vantagem com relação ao tempo e eficiência de energia (THOSTENSON; CHOU, 1999) e ainda permitem um aquecimento melhor distribuído pelo volume do material ou alimento quando comparados a fornos convencionais (KNOERZER et al., 2008).

Para a produção de carvões ativados o uso dos microondas é amplamente pesquisado. Esse tipo de equipamento demonstra ser efetivo na produção de carvões devido ao menor tempo e menor gasto de energia no processo. Há também pesquisas que mostram que as carbonizações em fornos de microondas podem eleger o tipo de moléculas que estarão na superfície (grupos ativos) do carvão ativado, isso permite selecionar um produto para um poluente específico. Uma outra vantagem dos microondas em relação aos fornos convencionais é com relação a reativação dos carvões, os microondas conseguem reativar o carvão 90% mais rápido que o forno convencional e ainda apresenta um aumento gradativo da área superficial do mesmo (MENÉNDEZ et al., 2010).

Portanto é observado que as principais vantagens na utilização dos fornos de microondas são: Menor gasto de tempo no processo e conseqüentemente maior economia de energia, melhor eficiência e qualidade geral do produto obtido. Todos esses aspectos citados acima levam a crer que o uso do microondas produz materiais economicamente mais viáveis comparados a outros sistemas de aquecimento. (ZHU et. al., 2007).

### 3.4 Fenol

O fenol é uma substância utilizada em larga escala em indústrias e sua errada disposição o caracteriza como um contaminante ambiental. Pode ser encontrado em campos como indústrias petroquímicas, refinarias de óleos, indústrias produtoras de pesticidas e inseticidas, indústrias de plástico, tintas, papel e celulose, entre outros (CASTRO, 2009).

Esse contaminante pode conferir à água gosto amargo, odor desagradável, irritação de partes sensíveis do corpo como membranas e mucosas (CLAUDINO, 2003) e, além disso, pode reagir com o cloro e exibir caráter carcinogênico quando ocorre o processo de cloração da água potável, gerando compostos como clorofenóis e policlorofenóis (BRITTO; RANGEL, 2008).

Vários tipos de tratamento para o fenol têm sido estudados, dentre eles pode-se listar a biodegradação tanto aeróbica quanto anaeróbica, processos oxidativos avançados, oxidação por ozônio e resinas de troca iônica (DABROWSKI et al, 2005).

Entretanto o método de adsorção por carvões ativados é o mais eficiente e frequentemente utilizado (GUILARDUCI et al., 2006).

O processo de adsorção do fenol em carvões ativados está diretamente ligado a porosidade do carvão, uma vez que carvões que apresentam alta microporosidade combinada com uma satisfatória mesoporosidade apresentam grande eficiência na remoção dessa substância. A adsorção ainda está correlacionada com as características ácidas ou básicas que o carvão pode possuir em sua superfície devido aos grupos funcionais (STAVROPOULOS, 2008).

O estudo da adsorção de fenol em um carvão ativado é um indicativo de alto potencial e aplicabilidade deste adsorvente em tratamento de água para remoção de moléculas orgânicas aromáticas polares de pequeno porte, tal qual a molécula do fenol (BANDOSZ, 2006).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa foram necessários os seguintes procedimentos.

### 4.1 Amostra

O restaurante Salero Carnes forneceu a borra de café utilizada nesse trabalho. O café é da marca CAFÉ LONTRINHA fabricado por Café Lontrinha LTDA, Ponta Grossa – PR. Os grãos são torrados especiais para máquinas de café expresso e são processados em uma máquina de café expresso da marca SAECO, modelo AROMA SE 200.

### 4.2 Equipamentos, Vidrarias e Reagentes

Os principais equipamentos, vidrarias e reagentes necessários para esse estudo estão relacionados a seguir:

- Equipamentos: Balança analítica da marca RADWAG AS com precisão de  $\pm 0,0001$ , bomba à vácuo, espectrofotômetro UV-VIS da marca CARY-Varian 1 E , forno de microondas Consul Facilite Compacto CMS25AB, estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE Fanem, shaker TE-420 Incubadora Tecnal, chapa de aquecimento, phmetro Luton modelo PH – 206, cubeta de quartzo, reator de quartzo e dessecador.

- Vidrarias: Erlenmeyers de 250 mL, béqueres de 100 mL, 50 mL e 250 mL, pipetas graduadas de 10 mL e 1 mL, pipetas volumétricas de 5 mL, 10 mL, 20 mL, 25 mL e 50 mL, buretas de 25 mL e 50 mL, , cápsula de porcelana 115 mL, bastões de vidro, pistilo, funis, balões volumétricos de 50 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL e 2000 mL, espátulas, pêras, grau, pistilo, malhas *mesh* e papel filtro qualitativo.

- Reagentes: Azul de metileno, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, fenol, ácido acético glacial, ácido clorídrico, dicromato de potássio, iodeto de potássio, iodo

metálico, tiosulfato de sódio, hidróxido de sódio, carvão ativado comercial (CAP) CB 118 e água deionizada.

#### 4.3 Diagrama Esquemático

A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático dos procedimentos experimentais conduzidos durante a realização deste trabalho.

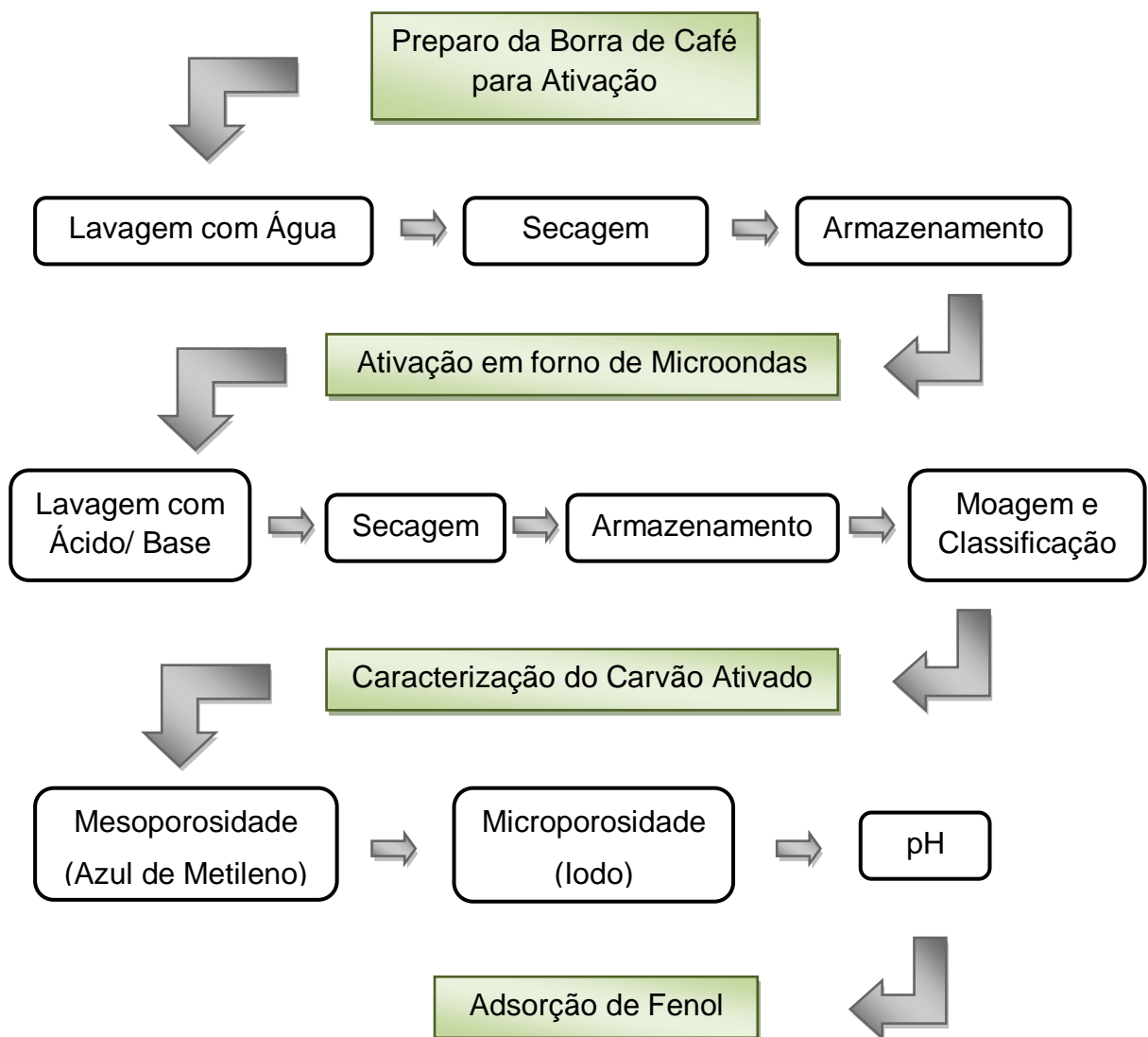


Figura 5: Diagrama esquemático dos procedimentos experimentais. Fonte: O autor

#### 4.4 Produção de carvão ativado

Para a produção do carvão ativado foi escolhido como precursor a borra de café (previamente lavada e seca). Aplicou-se tratamento térmico em forno de microondas utilizando dois tipos de equipamentos diferentes para a pirólise (reator de quartzo e cápsula de porcelana). A ativação química foi eleita utilizando como ativante cloreto de zinco e hidróxido de sódio ambos a uma concentração de 5 mol/L.

##### 4.4.1 Preparo da amostra para ativação

Um total de 50 g de borra de café foi lavado com 100 mL de água deionizada para remoção de compostos solúveis, com auxílio de papel filtro, funil e erlenmeyers. Esse procedimento foi realizado cinco vezes.

Após a lavagem as amostras foram colocadas em estufa sobre temperatura de 120°C pelo período de 2 h para secagem. O resfriamento das amostras foi realizado em dessecador e o armazenamento em frascos de vidro.

Foram pesados em balança analítica 10 g de borra de café, previamente lavada e seca. Em seguida adicionou-se 10 mL de ativante ( $\text{ZnCl}_2$  ou KOH) e o conjunto foi homogeneizado com auxílio de uma espátula para que o ativante entrasse em contato com toda a massa de borra de café. Após a mistura (borra/ativante) ser preparada, a mesma foi colocada dentro do reator de quartzo ou dentro da cápsula de porcelana com auxílio de duas espátulas.

##### 4.4.2 Ativação em forno de microondas

A carbonização em forno de microondas utilizou dois equipamentos distintos. O primeiro equipamento foi um reator de quartzo (RQ) com estrutura de 31 mm internos, 35 mm externos e 240 mm de comprimento, apoiado por uma base de



carbeto de silício, tampado com duas rolhas de silicone, cada uma com uma haste de quartzo com abertura para saída e entrada de gás (KARAM, 2011).



**Figura 6: Reator de quartzo. Fonte: O autor**

O segundo equipamento utilizado foram às cápsulas de porcelana. Um total de três cápsulas foram dispostas dentro do microondas da seguinte maneira: a primeira foi usada apenas como base de apoio para que não houvesse contato direto do microondas com a cápsula contendo a amostra evitando possíveis rachaduras e quebras; a segunda ficou no meio do conjunto e continha a amostra; e a terceira foi usada como tampa para evitar que a amostra tivesse contato com o oxigênio e produzisse muitas cinzas no rendimento final.



Figura 7: Cápsulas de porcelana. Fonte: O autor

O procedimento de preparo das amostras ocorreu segundo um planejamento fatorial completo  $2^2$  empregando duas variáveis com dois níveis como mostrado na Tabela 2. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, tendo em vista trabalhar com os dados estatisticamente.

Tabela 6: Planejamento Fatorial Completo  $2^2$ .

Variáveis		Níveis	
		Inferior (-)	Superior (+)
<b>(At) Ativante</b>		KOH	ZnCl <sub>2</sub>
<b>(Ep) Equipamento para carbonização</b>		RQ	CP
	<b>Amostras</b>	<b>At</b>	<b>Ep</b>
1	RQ KOH	-	-
2	CP KOH	-	+
3	RQ ZnCl <sub>2</sub>	+	-
4	CP ZnCl <sub>2</sub>	+	+

Legenda: Reator de Quartzo (RQ); Cápsula de Porcelana (CP)

#### 4.4.3 Lavagem, secagem, moagem e armazenamento do carvão ativado obtido

Após a carbonização as amostras foram resfriadas em dessecador. Em seguida a amostra de carvão obtido foi pesado e calculado o seu rendimento utilizando a Equação 7 a seguir:

Equação 7

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{(M_{Co} - MC) \times 100}{M_{Co}} \quad (7)$$

Onde:

M<sub>Co</sub> = Massa de carvão inicial (pesada antes da carbonização)

MC = Massa de carvão final (pesada depois da carbonização)

A neutralização do pH e retirada do excesso de ativante nos carvões obtidos foi realizado com lavagem das amostras utilizando soluções de HCl de concentração de 0,1 mol/L, NaOH de concentração de 0,1 mol/L e água quente.

Posteriormente, os carvões foram colocados em estufa sobre temperatura de 150°C pelo período de 3 h para secagem. Após esta etapa as amostras sofreram maceração em grau com auxílio de um pistilo e classificado em 48 *mesh*.

Por fim, as amostras de carvão ativado foram acondicionadas em potes de vidro.

#### 4.5 Caracterização do carvão ativado

As amostras de carvão ativado produzidas foram caracterizadas com relação as suas microporosidades, mesoporosidades e pH. Para efeito de comparação os testes foram realizados juntamente com o carvão ativado comercial em pó.

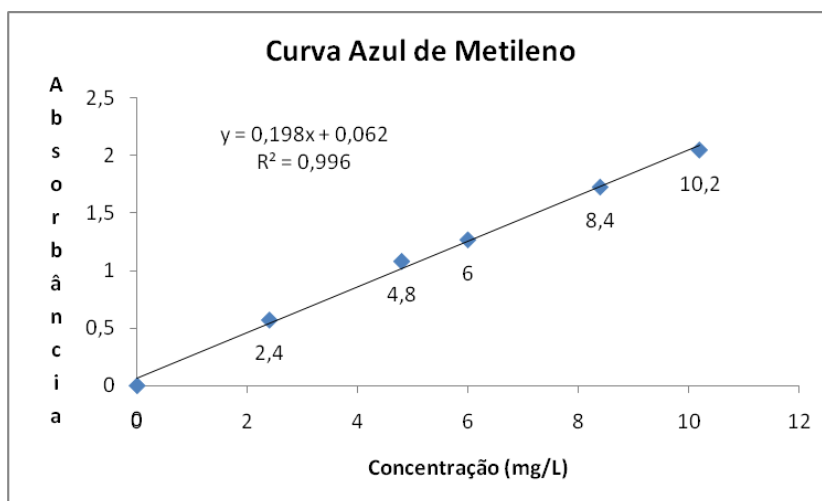
##### 4.5.1 Mesoporosidade (Azul de Metileno)

O número de azul de metileno foi realizado empregando uma adaptação da norma ASTM D2652/76 que aborda sobre a determinação do número de azul de metileno em carvões ativados.

A princípio foram preparadas soluções de ácido acético 5 % e 0,25 % e de azul de metileno 1200 mg/L. Em seguida foram feitas diluições a partir da solução

original em concentrações que variaram de 2,4 a 10,2 mg/L a fim de construir uma curva analítica, com seu respectivo gráfico, equação da curva analítica e seu coeficiente de correlação linear. A leitura das absorvâncias foi procedida em equipamento espectrofotômetro de UV-VIS da marca CARY-Varian 1 E no comprimento de onda de 665 nm.

A determinação do número de azul de metileno das amostras de carvão foi realizada com a pesagem de 1 g de amostra, previamente seca em estufa a 150°C por 1 h em erlenmeyers com rolha esmerilhada. Em seguida foram adicionados a amostra 50 mL da solução de azul de metileno original (1200 mg/L). O conjunto foi fechado e colocado em shaker sob agitação de 150 rpm, por 30 minutos sobre temperatura de 25°C. Após a agitação as suspensões foram filtradas com auxílio de funis de vidro e papel filtro e o filtrado foi diluído na razão de 1:100 quando necessário. A quantificação do filtrado foi realizada por leitura em espectrofotômetro. A quantidade de azul de metileno adsorvida pelo carvão foi calculada pela diferença de concentrações antes e depois do contato da solução com os carvões. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com o carvão comercial.



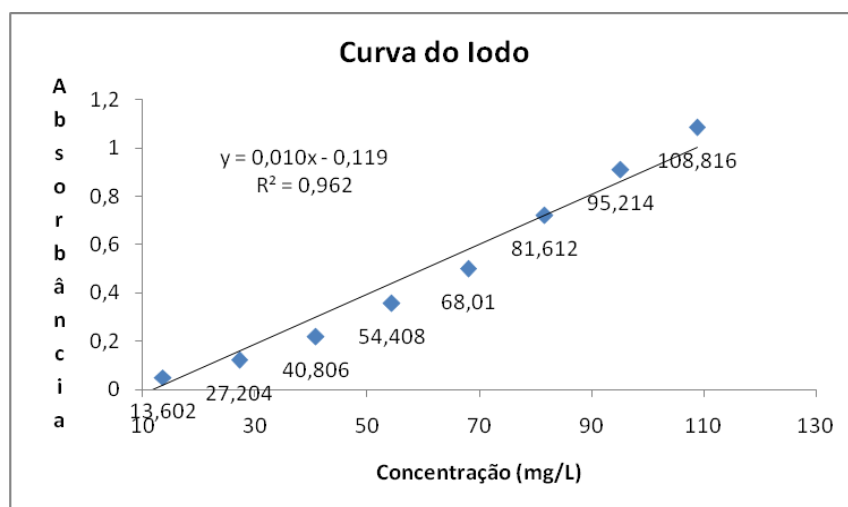
**Figura 8: Curva analítica do Azul de Metileno.**

#### 4.5.2 Microporosidade (Número de Iodo)

O número de iodo foi realizado através de uma adaptação da norma (ASTM D4607/94), a qual trata sobre a determinação do número de iodo em carvões ativados.

Foram preparadas soluções de ácido clorídrico 5 %, dicromato de potássio (4903,5 mg/L), tiosulfato de sódio (24820 mg/L) e iodo padrão (19100 mg/L). A solução de dicromato de potássio serviu para padronização da solução de tiosulfato de sódio e esta para padronização da solução de iodo padrão. Em seguida foram feitas diluições a partir da solução original em concentrações que variaram de 10 a 100 mg/L a fim de construir uma curva analítica, com seu respectivo gráfico, equação da curva analítica e seu coeficiente de correlação linear. A leitura das absorbâncias foi procedida em equipamento espectrofotômetro de UV-VIS da marca CARY-Varian 1 E com o comprimento de onda de 390 nm.

A determinação do número de iodo das amostras de carvão foi realizada com a pesagem de 1 g de amostra, previamente seca em estufa a 150°C por 2 h em erlenmeyers com rolha esmerilhada. Em seguida foram adicionados 10 mL da solução de ácido clorídrico 5 % e 50 mL da solução padrão de iodo. O conjunto foi fechado e colocado em shaker sob agitação de 150 rpm, por 30 minutos sobre temperatura de 25°C. Após a agitação as suspensões foram filtradas com auxílio de funis de vidro e papel filtro e o filtrado foi diluído na razão de 1:100 quando necessário. A quantificação do filtrado foi realizada por leitura em espectrofotômetro. A quantidade de iodo adsorvida pelo carvão foi calculada pela diferença de concentrações antes e depois do contato da solução com os carvões. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com o carvão comercial.



**Figura 9: Curva analítica do iodo.**

#### 4.5.3 pH dos carvões

A análise do pH dos carvões foi realizada segundo adaptação da norma ASTM D3838/80. Foram pesados 5 g da amostra de carvão em béqueres e em seguida adicionados 50 mL de água destilada. O conjunto foi aquecido e mantido em ebulição por 2 minutos, após a fervura as suspensões foram filtradas com auxílio de funis de vidro e papel filtro em tubos de ensaio. Em seguida foram deixadas em repouso para resfriar e o pH foi medido com auxílio de um phmetro calibrado. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com o carvão comercial.

#### 4.6 Adsorção de fenol

Foi preparada uma solução de Fenol de concentração 200 mg/L e em seguida foram feitas diluições que variaram de 20 a 200 mg/L a fim de construir uma curva analítica, com seu respectivo gráfico, equação da curva analítica e seu coeficiente de correlação linear. A leitura das absorvâncias foi procedida em equipamento espectrofotômetro de UV-VIS da marca CARY-Varian 1 E com o comprimento de onda de 270 nm. Depois de construída a curva analítica foram escolhidos os carvões com os melhores resultados de porosidade para testes de adsorção.

Em erlenmeyers com rolha esmerilhada foram pesados diferentes massas de carvão e adicionados 50 mL de uma solução de fenol de concentração 200 mg/L. O conjunto foi tampado e colocado em shaker sob agitação a 150 rpm por 30 minutos, após a agitação a suspensão foi filtrada com auxílio de funis de vidro e papel filtro. A quantificação do filtrado foi realizada por leitura em espectrofotômetro. A quantidade de fenol adsorvida pelo carvão foi calculada pela diferença de concentrações antes e depois do contato da solução com os carvões. Após a quantificação foram calculadas e construídas as isotermas de adsorção dos carvões testados. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com o carvão comercial.

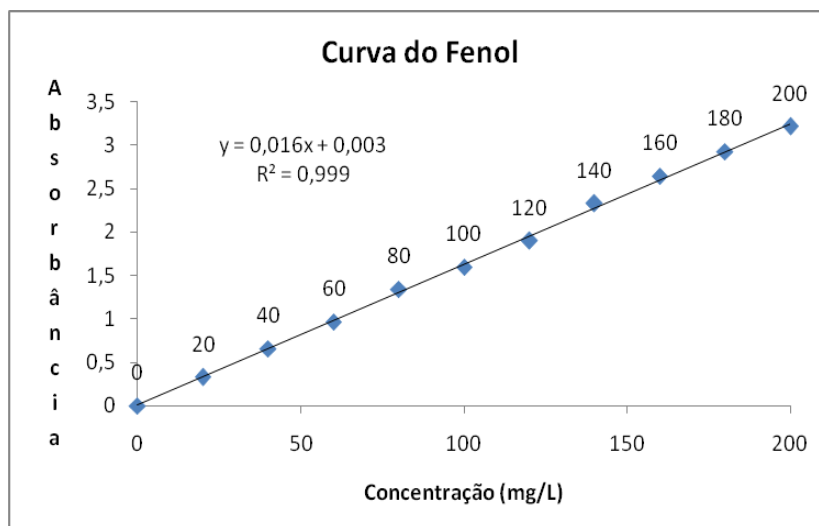


Figura 10: Curva analítica do Fenol.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

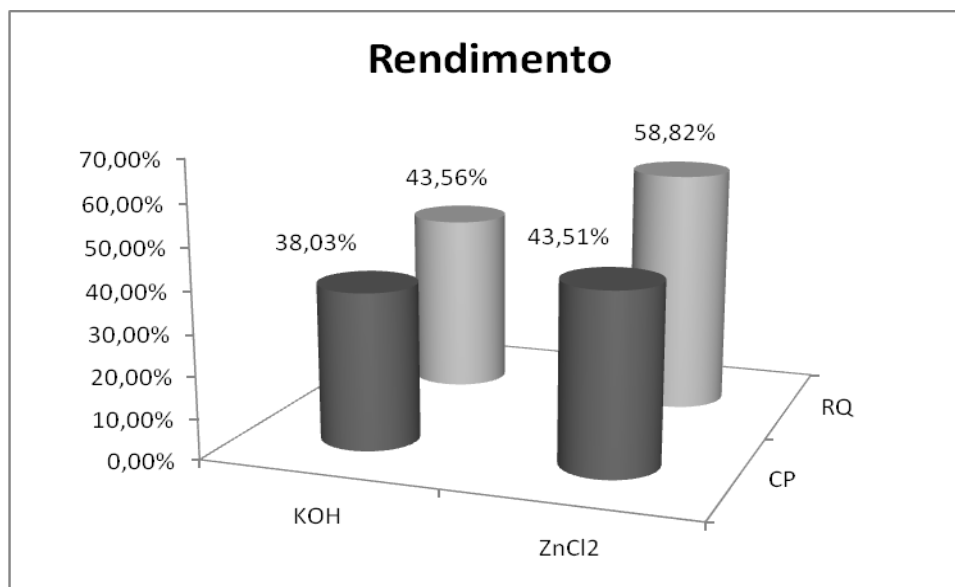
A Tabela 3 são apresentados os resultados referentes às análises de caracterização dos carvões obtidos pela carbonização, assim como seu rendimento bruto.

Tabela 7: Resultados obtidos das análises para os carvões ativados produzidos.

Amostras	Rendimento (%)	nº de Azul de Metileno (mg/g)	nº de lodo (mg/g)	pH
RQ KOH	43,56 ± 2,95%	16,85 ± 0,26	525,42 ± 1,71	6,35 ± 0,13
CP KOH	38,03 ± 1,52%	59,92 ± 0,14	606,77 ± 1,17	7,59 ± 0,02
RQ ZnCl <sub>2</sub>	58,82 ± 0,50%	29,86 ± 0,56	461,57 ± 3,68	5,25 ± 0,06
CP ZnCl <sub>2</sub>	43,51 ± 1,23%	59,77 ± 0,03	540,74 ± 6,11	5,34 ± 0,10
CAP		60,00 ± 0,05	551,66 ± 1,01	10,38 ± 0,11

### 5.1 Análise da caracterização dos carvões ativados

As amostras produzidas utilizando como equipamento para pirólise o reator de quartzo obtiveram os maiores valores de rendimento, com cerca de aproximadamente 44% para a amostra ativada com KOH e 59% para a com ZnCl<sub>2</sub>.

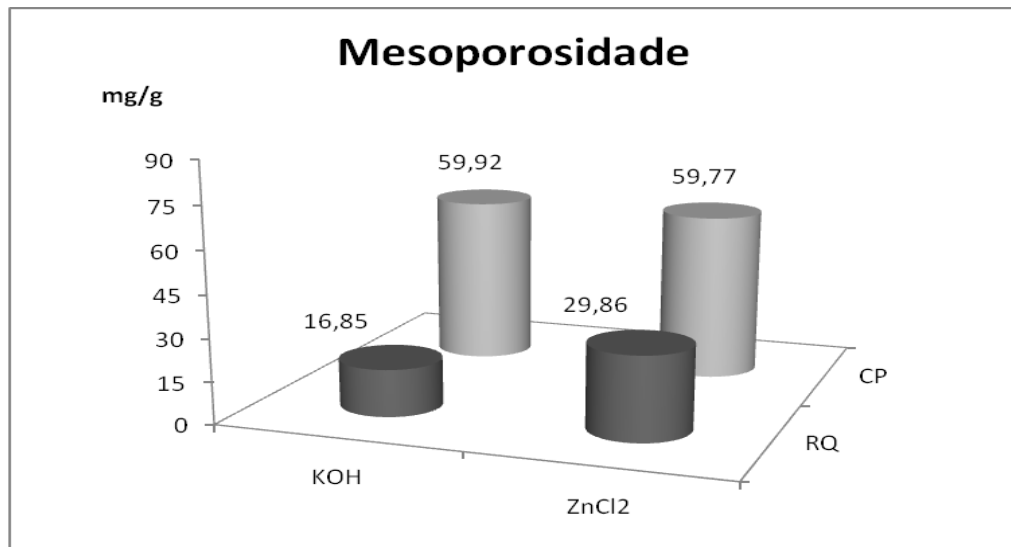


**Figura 11: Rendimento bruto dos carvões ativados produzidos: RQ KOH; CP KOH; RQ ZnCl<sub>2</sub>; CP ZnCl<sub>2</sub>.**

O reator de quartzo apresentou uma porcentagem de rendimento de 5,53% a mais para o carvão ativado em cápsula com KOH e de 15,31% a mais para o carvão ativado em cápsula com ZnCl<sub>2</sub>. Com relação ao efeito do ativante, o cloreto de zinco produziu carvões com 15,26% a mais de rendimento quando comparado a produção no reator de quartzo e de 5,48% a mais de rendimento quando comparado a produção em cápsula de porcelana. Esses resultados estão em níveis aceitáveis comparados a estudos semelhantes utilizando o mesmo reator de quartzo para produção de carvões ativados usando como precursor biomassa amilácea, onde o rendimento das amostras ativadas com cloreto de zinco foram superiores a 39% (KARAM, 2011). Outra pesquisa aponta o rendimento da produção de carvões ativados usando como precursor a borra de café sem utilização de ativante e carbonização em forno convencional revelando um rendimento de 32,8% (HIRATA et al., 2002).

Para as análises de porosidade dos carvões, por outro lado, as amostras produzidas a partir das cápsulas de porcelana obtiveram melhores resultados com valores de mesoporosidade de 59,92 mg/g de azul de metileno para a amostra ativada com KOH e 59,77 mg/g de azul de metileno para a ativada com ZnCl<sub>2</sub>. Esses resultados estão bem próximos ao valor encontrado para o carvão ativado comercial como observado na Tabela 3 acima e também em outros estudos utilizando a mesma metodologia (KARAM, 2011).

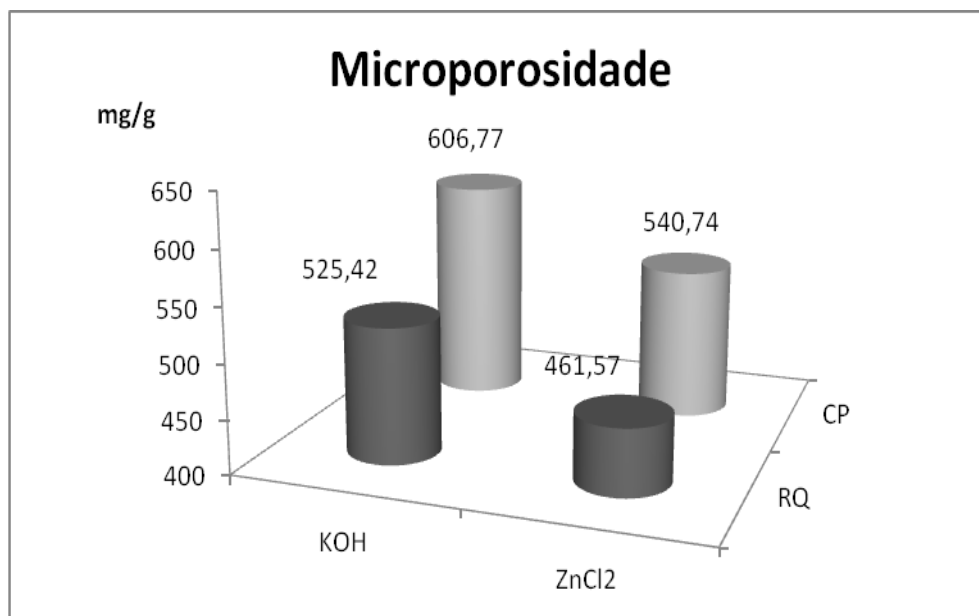




**Figura 112: Índice de Azul de metileno dos carvões ativados produzidos.**

A Figura 12 permite observar que para o índice de azul metileno o grande responsável pelo efeito foi o equipamento utilizado para a carbonização. A cápsula de porcelana produziu carvões com mesoporosidades muito maiores que o reator de quartzo chegando a 255,6% a mais para os carvões ativados com KOH e 110,21% a mais para os carvões ativados com ZnCl<sub>2</sub>.

Em relação e microporosidade as mesmas amostras obtiveram os melhores resultados com valores de 606,77 mg/g de iodo para a amostra ativada com KOH e 540,74 mg/g para a ativada com ZnCl<sub>2</sub>.



**Figura 13: Índice de iodo para os carvões produzidos.**

A Figura 13 comprova novamente que o índice de iodo foi altamente afetado pelo equipamento utilizado para a carbonização. A cápsula de porcelana produziu carvões com microporosidades muito maiores que o reator de quartzo, com valores em torno de 15,48% a mais para os carvões ativados com KOH e 17,15% a mais para os carvões ativados com ZnCl<sub>2</sub>. Os índices descobertos também estão próximos ao encontrado para o carvão ativado comercial (NAMANE et al., 2005).

É importante ressaltar que o grande efeito observado pelos experimentos realizados para analisar a porosidade dos carvões foi com relação à mesoporosidade, a qual sofreu elevado aumento com a mudança do equipamento de carbonização, tendo como melhor resultado a cápsula de porcelana.

Os valores de porosidade dos carvões são importantes indicativos dos tipos de moléculas que serão melhores adsorvidas. Carvões com grande quantidade de microporos irão adsorver moléculas de pequenos tamanhos como a do iodo que tem um diâmetro de 0,56nm. Já a quantidade de mesoporos serão indicativo de adsorção de moléculas maiores como a do azul de metileno que tem uma secção transversal de aproximadamente 0,8nm, e que estima-se que o diâmetro mínimo necessário para adsorção dessa molécula seja de 1,3 nm (MORENO; JUNIOR; FRANCO, 2005).

O pH das amostras revelou que para os carvões ativados com cloreto de zinco o pH ficou mais ácido na casa dos 5 independente do equipamento utilizado para a carbonização, já para os carvões ativados com hidróxido de potássio o pH variou de 6,35 para a amostra carbonizada no reator de quartzo e de 7,59 para a amostra carbonizada nas cápsulas de porcelana.

## 5.2 Análise da aplicação dos carvões ativados na adsorção de fenol

Para a continuidade dos testes com a adsorção de fenol foram selecionadas as amostras com melhores índices de porosidade tendo em vista as considerações já mencionadas. Portanto, as amostras utilizadas foram a CP KOH e a CP ZnCl<sub>2</sub>.

As Figuras abaixo apresentam os gráficos de isotermas e dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de fenol pelas amostras que obtiveram os melhores resultados de porosidades (CP KOH e CP ZnCl<sub>2</sub>) e para o carvão ativado pulverizado comercial (CAP).

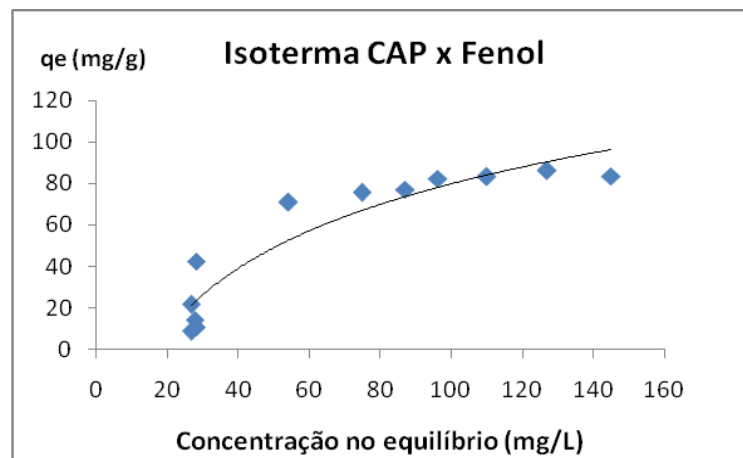


Figura 14: Isoterma do fenol utilizando CAP.

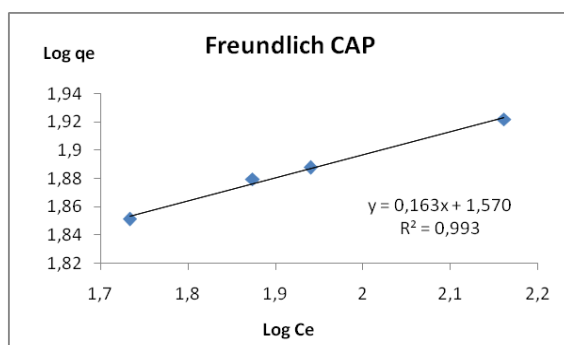


Figura 15: Modelo de Freundlich para o CAP.

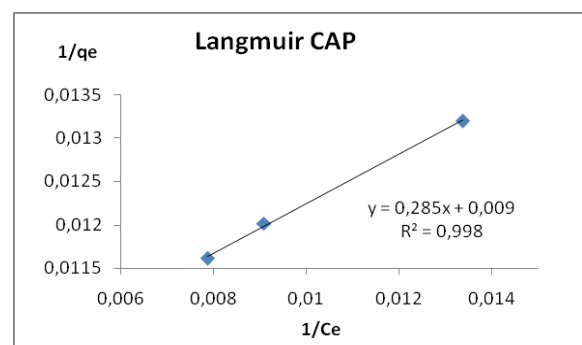


Figura 126: Modelo de Langmuir para o CAP.

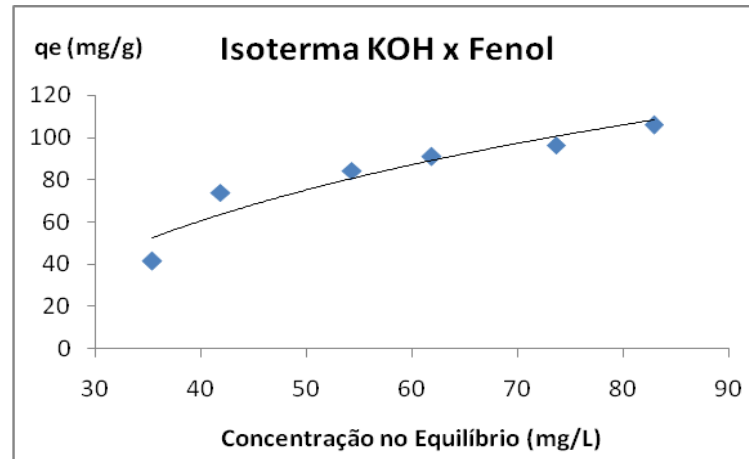


Figura 17: Isoterma do Fenol utilizando o CP KOH.

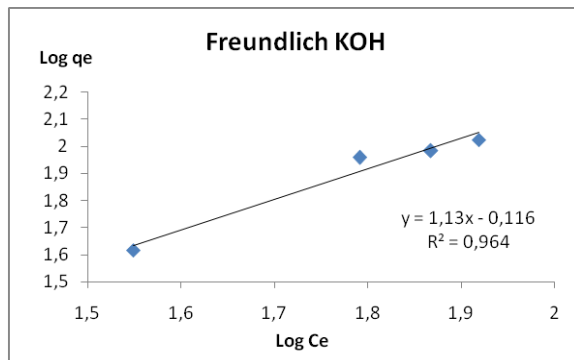


Figura 18: Modelo de Freundlich para o CP KOH.

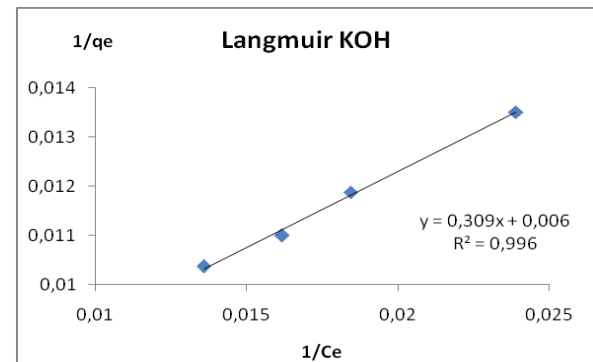


Figura 19: Modelo de Langmuir para o CP KOH.

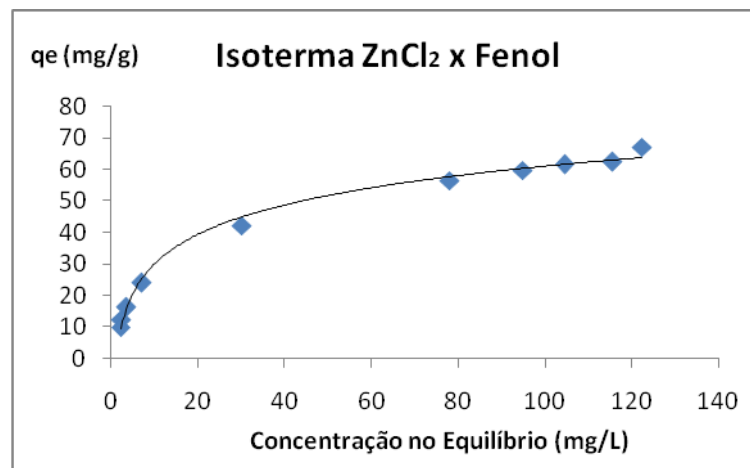


Figura 20: Isoterma do Fenol utilizando o CP ZnCl<sub>2</sub>.

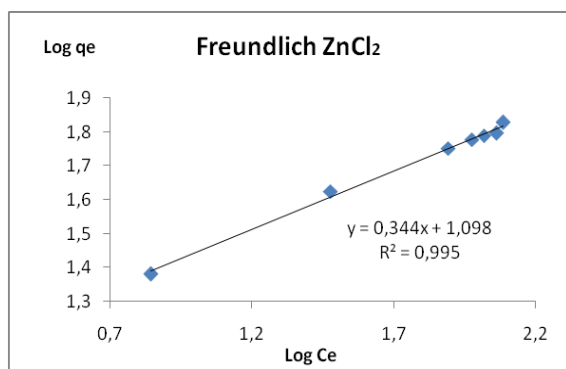


Figura 21: Modelo de Freundlich para o CP ZnCl<sub>2</sub>.

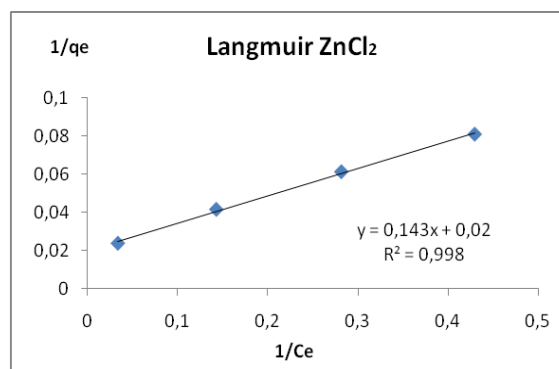


Figura 22: Modelo de Langmuir para o CP ZnCl<sub>2</sub>.

Na Tabela 4 abaixo estão relacionados os valores dos parâmetros físico-químicos de adsorção obtidos pelo ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir para o CP KOH, CP ZnCl<sub>2</sub> e CAP.

**Tabela 8: Parâmetros físico-químicos de adsorção do fenol obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir utilizando os carvões ativados.**

Amostra	Constantes de Freundlich				Constantes de Langmuir			
	K <sub>F</sub>	1/n	n	R <sup>2</sup>	qm (mg/g)	b	RL	R <sup>2</sup>
CP KOH	0,77	1,13	0,88	0,964	166,67	0,02	0,21	0,996
CP ZnCl <sub>2</sub>	12,53	0,34	2,94	0,995	50	0,14	0,04	0,998
CAP	37,15	0,163	6,13	0,993	111,11	0,03	0,14	0,998

Analisando os valores encontrados para os coeficientes de correlação, é possível afirmar que as amostras se adaptaram bem aos dois modelos, ou seja, houve formação de monocamadas e também de multicamadas, porém para a amostra CP KOH houve uma pequena diminuição nesse coeficiente para o modelo de Freundlich. Portanto, em uma visão geral os resultados evidenciados pelo modelo de isoterma de Langmuir apresentam uma boa descrição dos equilíbrios obtidos, os quais demonstram os maiores coeficientes de correlação.

A constante qm de Langmuir de indica a capacidade máxima de adsorção e revelaram valores de 166,67 mg/g para o CP KOH e 50 mg/g para o CP ZnCl<sub>2</sub>. Esses valores estão próximos aos maiores valores encontrados pelas isotermas que são de 105 mg/g para o CP KOH, 67 mg/g para o CP ZnCl<sub>2</sub> e 87 mg/g para o CAP. Outros estudos explanam valores encontrados para adsorção de fenol utilizando vários tipos de adsorventes adaptados ao modelo de isoterma de Langmuir como o

carvão ativado comercial em pó usando como precursor sabugo de milho com 117,6 mg/g, lodo de esgoto ativado com 42 mg/g e argila com 30,3 mg/g (LIN; JUANG, 2009). Há ainda o fator de separação  $R_L$  de Langmuir que apresentou valores entre zero e um, o que significa que o processo de adsorção para todas as amostras foi favorável.

Castro, 2009 obteve um valor de 181 mg/g de adsorção de fenol para o carvão ativado comercial em pó. Considerado esse resultado é possível afirmar que a amostra CP KOH evidenciou o melhor resultado entre os experimentos, pois obteve uma adsorção de fenol de aproximadamente 92% de eficiência comparada ao do carvão comercial. A explicação para essa amostra ter apresentado os melhores resultados de adsorção pode estar relacionado com os resultados de porosidade, a qual também apresentou os maiores índices de mesoporosidade e microporosidade. Um outro fator importante para essa análise é o pH, porém são necessários mais testes e estudos para confirmar o tipo de interação que existe na adsorção do fenol pelo carvão produzido (KARAM, 2009).

## 6 CONCLUSÃO

O estudo apresentado neste trabalho analisou o potencial da borra de café como precursora para a produção de carvão ativado. Os resultados com relação à porosidade (59,92 mg/g de azul de metileno e 606,77 mg/g de iodo) e adsorção de fenol (166,67 mg/g) para a amostra carbonizada em forno de microondas em cápsula de porcelana e ativada com hidróxido de potássio (KOH) foram muito satisfatórios e próximos dos valores alcançados pelo carvão ativado comercial. A amostra CP KOH apresentou um índice de aproximadamente 92% de eficiência na adsorção de fenol, esse e os demais resultados observados indicam que a borra de

café tem um elevado potencial para ser precursora na produção de carvões ativados para uso no tratamento de efluentes. Atualmente, as matérias primas precursoras para a produção de carvões ativados tem se tornado cada vez mais escassas e para suprir esse problema a borra de café é uma ótima alternativa. A borra do café possui um valor de compra menor do que outros precursores agroindustriais devido ao ser caráter residual. O seu uso na transformação em outro produto de grande utilidade aumentará em grandes proporções o seu valor agregado como resíduo.

### **Trabalhos Futuros**

- ✓ Produzir carvão ativado usando a borra de café como precursora sem a ativação química, utilizando apenas o tratamento térmico no forno de microondas.
- ✓ Analisar a porosidade e adsorção de fenol do carvão ativado produzido pela borra sem ativação química.
- ✓ Realizar o teste cinético para a adsorção do fenol para todas as amostras.
- ✓ Realizar outros testes para avaliar os grupos superficiais dos carvões produzidos e a resposta da adsorção em diferentes pHs.

## **7 REFERÊNCIAS**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). **História**. Disponível em: < <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38> >. Acesso em: 02 maio, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004 – Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro. 1987.

ATKINS, P.W. **Físico-Química**. Editora LTC, 159 p, Rio de Janeiro, 1999.

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDAM, H. **Adsorption of cádmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium,**

**kinetics and thermodynamics.** Journal of Hazardous Materials, v. 184, p. 126-134, 2010.

BANDOSZ, T.J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation.** New York: Elsevier, v. 7, p. 571, 2006.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption.** Taylor & Francis Group, p. 497, 2005.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J. **Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam.** Journal of Analytical Applied Perolysis, v. 82, p. 70-77, 2008.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRITTO, J.M; RANGEL, M.C.do. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** Química Nova, v. 31, p. 114-122, 2008.

CAPUDI, Márcia. **Produção de adsorventes microporosos empregando-se Zeólita exaurida e amido.** 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CASTRO, Cínthia S. de. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHANAKYA, H. N.; ALWIS, A. A. P. de. **Environmental issues and management In primary coffee processing.** Process Safety and Environmental Protection, v. 82, p. 291-300, 2004.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. **Microwave food processing - a review.** *Food Research International* (2013), doi: 10.1016/j.foodres.2013.02.033

CHING, Sim L.; YUSSOF, Mohd S.; AZIZ, Hamidi A.; UMAR, Muhammad. **Influence of impregnation ratio on coffee ground activated carbon as landfill leachate adsorbent for removal of total iron and orthophosphate.** Desalination, v. 279, p. 225-234, 2011.

CLARK, Hélia L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.



CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da Safra Brasileira-Primeira Estimativa Café, Safra 2012**. Disponível em: < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&ordem=produto> >. Acesso em: 02 maio. 2012.

DABROWSKI, A.; PODKOS´CIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. - Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, **Chemosphere**, v.58, p. 1049-1070, 2005.

DANIEL, Carla I. L. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Ativado**. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

GARCIA, João P. A. V. **Síntese e caracterização de carvões ativados de biomassa amilácea, produzidos em fornos de microondas**. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

GORGULHO, H.F.; MESQUITA, J.P.; GONÇALVES, F.; PEREIRA, M.F.R.; FIGUEIREDO, J.L. **Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption**. Carbon, v. 46, n. 12, p. 1544-1555, Oct. 2008.

GUILARDUCI, V.V.S. da; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. de. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino**. Química Nova, v. 39, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da Baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o método de Boehm**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2006.

HADDIS, A.; DEVI, R. **Effect of effluent generated from coffee processing plant on The water bodies and human health in its vicinity**. Journal of Hazardous Materials, v. 152, p. 259-262, 2008.

HAQUE, K. E. **Microwave energy for mineral treatment processes - a brief review**. Int. J. Miner. Process., v. 57, p. 1-24, 1999.

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, v. 254, p. 17-22, 2002.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P.; YAMING, NI. **Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons**. Carbon, v. 39, p. 877-886, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Lavouras**. Disponível em: <  
[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_201303c\\_omentarios.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201303c_omentarios.pdf) >. Acesso em: 10 abril. 2013.

JUNIOR, Orlando F. C. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

KARAM, Bruno C. D. **Produção e caracterização de carvões ativados de biomassa Amilácea pirolisados em forno de microondas**. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

KNOERZER, K.; REGIER, M.; SCHUBERT, H. **computational model for calculating temperature distributions in microwave food applications**. Innovative Food Science and Emerging Technologies, v. 9, p. 374-384, 2008.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. **Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review**. Journal of Environmental Management, v. 90, p. 1336-1349. 2009.

MENÉNDEZ, J.A.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L. CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J. M. **Microwave heating processes involving carbon materials**. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 1-8, 2010.

MOCELIN, C. **Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorventes e óleos Combustíveis**. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORENO, R. M.; JUNIOR, A. E. C.; FRANCO, T. T. **Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões Ativados utilizando iodo e azul de metileno**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, p. 1-6, 2005.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. **Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público**. Engenharia Sanitária Ambiental, v. 14, p. 29-38, 2009.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. **Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review**. Resources, Conservation and Recycling, v. 66, p. 45-58, 2012.

NAMANE, A.; MEKARZIA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; HELLAL, A. **Determination of the adsorption capacity of activated carbon made**

**from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.** Journal of Hazardous Materials, v. 119, p. 189-194, 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. **Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents.** Journal of Hazardous Materials, v.165, p. 87-94, 2009.

REFFAS, A.; BERNARDET, V.; DAVID, B.; REINERT, L.; LEHOCINE, M.B.; DUBOIS, M.; BATISSE, N.; DUCLAUX, L. **Carbons prepared from coffee ground by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL.** Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 779-788, 2010.

RODRÍGUES-REINOSO, F. **The role of carbon materials in heterogeneous catalysis.** Carbon, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

STAVROPOULOS, G.G.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. **Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption.** Journal of Hazardous Materials, n 151, p. 414-421, 2008.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. **Microwave processing: fundamentals and applications.** Composites, v 30, p. 1055- 1071, 1999.

TOLEDO, B. L., GARCIA, M. A. F., UTRILLA., J. R., CASTILLA, C. M. FERNÁNDEZ F.J.V., **Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry,** Environ. Sci. Technol., 39: 6246, 2005

VALENCIA, Claudia. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e Outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola.** 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. **Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café.** Inf. Econ., v. 24, p. 9-16, 2006.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. **A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy.** Fuel, v. 87, n. 15-16, p. 3278-3285, 2008.

ZHU, J.; KUZNETSOV, A. V.; SANDEEP, K. P. **Mathematical modeling of continuous flow microwave heating of liquids (effects of dielectric properties and design parameters).** International Journal of Thermal Sciences, v. 46, p. 328-341, 2007.