

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE AMBIENTAL
ENGENHARIA AMBIENTAL

ANDRESSA FERREIRA PIMENTA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CAFÉ VIA ADSORÇÃO EM
BIOCARVÃO ATIVADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

ANDRESSA FERREIRA PIMENTA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CAFÉ VIA ADSORÇÃO EM
BIOCARVÃO ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de Curso 2
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Ambiental do Departamento
de Ambiental, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná Câmpus
Londrina.

Orientadora: Prof. Dra. Tatiane Cristina Dal
Bosco

Co-orientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CAFÉ VIA ADSORÇÃO EM BIOCARVÃO ATIVADO

ANDRESSA FERREIRA PIMENTA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no 26 de Novembro de 2018 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Marcelo Hidemassa Anami
(UTFPR)

MSc. Isabela Bruna de Tavares Machado Bolonhesi
(UTFPR)

Profa. Dra. Tatiane Cristina Dal Bosco
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que esteve ao meu lado durante esta caminhada, foi Nele que procurei força e coragem para não desistir nos momentos de fraqueza.

Agradeço à minha mãe Rosimeire Ferreira Pimenta e à minha avó, que do céu olham por mim. Elas são meus anjos, que mesmo não estando de corpo presente, estão no meu coração, nos meus pensamentos e em minhas orações, me protegendo com todo carinho e amor que sempre tiveram por mim.

Agradeço à minha orientadora e mãe científica Tatiane Cristina Dal Bosco, por toda paciência, persistência, ensinamento e carinho que demonstrou e demonstra por mim desde o primeiro trabalho que realizamos juntas até o último da graduação, o TCC. Obrigada por nunca duvidar de mim, sempre me apoiar e segurar minhas mãos nos momentos que mais precisei, obrigada por ser meu guia e por nunca desistir de mim.

Agradeço ao meu coorientador Janksyn Bertozzi e ao meu querido amigo e professor Roger Nabeyama Michels por todo suporte técnico durante o período deste trabalho, sem hesitar esforços.

Agradeço aos meus familiares por estarem sempre presentes, me incentivando a nunca desistir. Em especial para a pessoa que me criou depois do falecimento de minha mãe, minha segunda mãe Roselita Rosa Ribeiro.

Agradeço às minhas queridas irmãs, Cristina Ribeiro, Elisangela Ribeiro e Aline Adrieny Ferreira Pimenta por serem meu porto seguro e por estarem comigo (sem julgar) a cada decisão e me levantando a cada tombo.

Agradeço aos meus amigo(a)s Joyce Pifano, Beatriz Crotti, Bárbara Oliveira, Camila Leite, Ana Beatriz Segatelli, Marcos Candido e Vitor da Costa Marques por todo apoio emocional e braçal fazendo com que tudo ficasse mais fácil, me ajudando a recuperar o fôlego.

Meu agradecimento especial vai para meus amados amigos e parceiros, Giulio Wilgner, Silas Medeiros e Giovanni Terra Peixoto, que foram mais que especiais nesta difícil jornada.

Jamais conseguirei, com palavras, agradecer o que fizeram e fazem por mim. Vocês foram os que olharam nos meus olhos e sem que eu dissesse nada sabiam o

que oferecer, nunca reclamaram de cansaço ou falta de tempo, apenas sabiam que eu precisava de vocês e me ajudaram sem hesitar.

Por fim agradeço à Jaqueline Boligon pelo fornecimento do Biocarvão que foi fonte para o desenvolvimento do meu TCC e à UTFPR por ser minha segunda casa nesta jornada de aprendizado. Obrigada!

PIMENTA, A. F. **Tratamento de efluente de indústria de café via adsorção em biocarvão ativado**. 2018. 78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

RESUMO

Grandes quantidades de resíduos e efluentes são gerados na indústria de café em todo Brasil. Um dos resíduos sólidos mais expressivos no processo produtivo é a borra de café. Este resíduo pode se tornar um subproduto valioso se utilizado para a fabricação de biocarvão ativado. Este biocarvão ativado pode ser empregado dentro da própria empresa, em processos de tratamento do efluente do processo produtivo, tendo em vista que, quando tratado por sistemas de lagoas, em geral, não apresenta as características necessárias para destinação direta em corpos d'água. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é realizar o estudo da adsorção em fluxo de compostos orgânicos presentes no efluente da indústria de café a partir de biocarvão ativado produzido com borra de café. Para realização deste estudo foi coletado efluente da indústria de café e testado seu comportamento em tratamento com biocarvão ativado com variação de vazão de 0,4 a 0,8 mL min⁻¹ e pH de 1 a 5, com intuito de determinar a vazão ótima de pureza, juntamente com a avaliação de equilíbrio e adsorção de compostos solúveis aplicando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Avaliou-se a eficiência do biocarvão ativado na remoção de cor, DQO e cloreto presentes no efluente. Para os parâmetros de cor, DQO e cloreto os resultados foram satisfatórios estando dentro do estabelecido de acordo com a resolução CONAMA 357. Dentre as isotermas aplicadas Temkin e Freundlich apresentaram os melhores ajustes aos dados.

Palavras-chave: Adsorção em Fluxo; Borra de Café; Leito Fixo; Tratamento de Efluente.

ABSTRACT

A large volume of wastewater and sewage are generated in the coffee industry throughout Brazil. One of the most expressive solid residues in the production process is coffee grounds. This residue can become a valuable by product if used for the manufacture of activated biochar. This activated bio-carbon can be used inside the company, in processes of treatment of the effluent of the productive process, considering that, when treated by lagoon systems, generally, it does not present the necessary characteristics for direct destination in water bodies. Thus, the objective of this work is, produce an activated bio-carbon through grounds coffee, to study the adsorption with flow of organic compounds present in the effluent of the coffee industry. In order to carry out this study, coffee industry sewage was collected and tested for its behavior in the treatment of activated bio-coal with a flow variation of 0.4 to 0.8 and a pH of 1 to 5, in order to determine the optimum purity flow rate with the evaluation of equilibrium and adsorption of soluble compounds by applying the Langmuir, Freundlich and Temkin models. The efficiency of activated bio-coal in the removal of color, COD and chloride present in the effluent was evaluated. For the color, COD and chloride parameters the results were satisfactory being within the one established according to resolution CONAMA 357. Among the isotherms, applied Temkin and Freundlich presented the best adjustments to the data.

Key words: Adsorption in Flow; Coffee Grounds; Fixed Bed; Effluent Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Processo de limpeza do café.....	16
Figura 2 -	Comparação entre absorção química e física.....	25
Figura 3 -	Diferença entre Absorção vs Adsorção.....	27
Figura 4 -	Isotermas esquemáticas típicas.....	29
Figura 5 -	Curva de Ruptura.....	33
Figura 6 -	Fluxograma de formas de reúso na indústria.....	36
Figura 7 -	Local onde foi realizado o estudo - UTFPR, Câmpus Londrina.....	38
Figura 8 -	Tratamento do efluente no indústria.....	39
Figura 9 -	Processo de tratamento e análise do efluente.....	41
Figura 10 -	Aparato experimental.....	43
Figura 11 -	Etapas realizados no procedimento laboratorial.....	43
Figura 12 -	Variação de vazão (Q) mL min ⁻¹ em função do pH.....	46
Figura 13 -	Ponto de ruptura (saturação do biocarvão ativado) – Absorbância (Abs) versus Tempo (1/10s).....	50
Figura 14 -	Variação da concentração.....	53
Figura 15 -	Isoterma de Langmuir.....	55
Figura 16 -	Isoterma de Freundlich.....	56
Figura 17 -	Isoterma de Temkin.....	56

LISTA DE QUADRO E TABELAS

Quadro 1 -	Metodologias aplicada para as análises físico-químicas.....	39
Tabela 1 -	Composição média do efluente de café solúvel.....	17
Tabela 2 -	Intervalo de $DBO_{5,20}$ que cada tratamento pode reduzir de efluente em geral.....	19
Tabela 3 -	Modelos de representações matemáticas para isoterma de Langmuir.....	30
Tabela 4 -	Fator de Separação Adimensional (RL).....	31
Tabela 5 -	Classes de água de reúso pela NBR-13.969 e padrões de qualidade.....	37
Tabela 6 -	Propriedade textural do biocarvão ativado por KOH e tratamento térmico.....	40
Tabela 7 -	Caracterização inicial do efluente.....	48
Tabela 8 -	Resultados de acordo com cada vazão ($0,4$ a $0,8 \text{ mL min}^{-1}$) em função de cada pH (1 a 4).....	51
Tabela 9 -	Equações utilizadas para a representação dos mecanismos de adsorção em isotermas.....	55
Tabela 10 -	Parâmetros resultantes de cada modelo de Isoterma.....	57
Tabela 11 -	Análise final de Demanda Química de Oxigênio (DQO), cloreto, pH e cor do efluente coletado e tratado.....	59

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
2.	OBJETIVOS.....	14
2.1	OBJETIVO GERAL.....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1	A INDÚSTRIA DO CAFÉ.....	15
3.2	EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE CAFÉ.....	16
3.3	COR EM EFLUENTE.....	20
3.4	BIOCARVÃO ATIVADO	23
3.4.1	Borra de café como resíduo potencial para a obtenção de biocarvão ativado.....	24
3.5	PROPRIEDADE DE ADSORÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO.....	25
3.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	27
3.6.1	Isoterma de Langmuir	30
3.6.2	Isoterma de Freundlich.....	31
3.6.3	Isoterma de Temkin	32
3.7	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM MICRO COLUNA.....	32
3.8	REÚSO DA ÁGUA EM INDÚSTRIAS.....	34
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1	EFLUENTE.....	38
4.2	BIOCARVÃO ATIVADO UTILIZADO	39
4.3	MATERIAIS UTILIZADO NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM FLUXO.....	41
4.3.1	Estrutura Experimental	42
4.3.2	Etapas do Experimento	43
4.3.3	Testes Preliminaries.....	44
4.3.4	Procedimento para determinação da vazão ótima e pH ótimo.....	44
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	47
4.4.1	Isotermas de Adsorção.....	47
5.	RESULTADOS.....	48

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO.....	48
5.2	DETERMINAÇÃO DE PH E VAZÃO ÓTIMA COM BASE NO PONTO DE RUPTURA.....	49
5.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	53
5.4	REMOÇÃO DE DQO, CLORETO, PH E COR.....	58
6.	CONCLUSÕES.....	63
7.	REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de café do mundo (YARA, 2017). Apenas no ano de 2015 o país produziu cerca de 51,37 milhões de sacas de 60 Kg de café (CONAB, 2017). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2016) a área plantada com café no Brasil é de 2.223.464,1 hectares, que resulta na produção de 26,33 sacas por hectare. No processamento desta quantidade de café são geradas 1.220.029 toneladas de resíduos, ou seja, aproximadamente 50% da parcela total de café processado segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2012).

A borra de café constitui parte deste resíduo. É rica em carbono, possui alta homogeneidade e baixo teor de cinzas, que são características desejáveis para a produção de biocarvão ativado (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

A fabricação de biocarvão ativado a partir de resíduos agroindustriais é estudada por diversos autores (KALDERIS et al., 2008b; LEHMANN; JOSEPH, 2009; TONG et al., 2014). O biocarvão ativado é conhecido e utilizado cada vez mais em aplicações ambientais, como em filtros de gases (KALDERIS et al., 2008b; FONSECA, 2014; WEBLER, 2014; RÓZ et al., 2015), no tratamento de água (KLEIN; KLEIN, 2014; WEBLER, 2014; BIBAR, 2014; RIBEIRO, 2016) e de efluentes (MEZZARI, 2002; COBRA; XAVIER, 2015; RIBEIRO, 2016; FANGMEIER, 2016), diminuindo e valorizando um resíduo que seria descartado (KALDERIS et al., 2008; MORALES, 2010; BERNARDINO, 2014; ANDRADE et al., 2015).

Além do resíduo sólido, a indústria de café gera uma quantidade considerável de efluente, devido ao processo de extração do café e limpeza do maquinário. Este efluente é constituído de borra, óleos essenciais, carga orgânica, sólidos suspensos, nutrientes e substâncias que conferem cor (GEA, 2017). Os sistemas de tratamento adotados pelas indústrias de café, em geral, consistem em tanque de equalização, lagoas aeróbias, lagoas anaeróbias, flotadores e tanque de sedimentação. Neste sentido, as indústrias cafeeiras possuem dificuldade em remover a cor de seus efluentes pelos processos tradicionais de tratamento. No tratamento de efluentes, as pesquisas apontam como tendência o uso do biocarvão ativado para proporcionar melhorias para o meio ambiente, a fim de promover reduções de poluentes, tanto na água, quanto no ar (KALDERIS et al., 2008; MORALES, 2010; BERNARDINO, 2014; ANDRADE et al., 2015).

Deste modo, neste trabalho propõe-se o uso de biocarvão ativado produzido a partir da borra de café para a purificação do efluente da indústria de café, fechando assim um ciclo no processo industrial, em que o resíduo de um processo pode se tornar a solução para um desafio existente na própria planta, reforçando conceitos de ecoeficiência, reaproveitamento e valorização de resíduos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do tratamento de efluente da indústria de café via adsorção em fluxo em biocarvão ativado produzido com borra de café.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar diferentes vazões e pH para identificar o ponto de ruptura do biocarvão ativado, de modo a determinar a vazão ótima e o pH ótimo para a adsorção;
- Determinar a eficiência do biocarvão ativado na remoção de cor, DQO e cloreto do efluente da indústria de café;
- Verificar o ajuste matemático (isotermas) que melhor expressa o processo de adsorção no biocarvão ativado das substâncias orgânicas que compõem o referido efluente.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A INDÚSTRIA DO CAFÉ

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2017) o Brasil, além de ser o maior produtor e exportador de café do mundo, é o segundo maior consumidor do produto. A área plantada está estimada em 2,22 milhões de hectares. São aproximadamente 287 mil produtores entre mini e pequenos produtores, distribuídos em cerca de 1900 municípios do Brasil. O MAPA ressalta ainda que a cafeicultura brasileira se encontra entre as mais consolidadas em preservação quanto a questões sociais e ambientais, visando à sustentabilidade (MAPA, 2017).

O processo tradicional nas indústrias de café se inicia na colheita do grão, que passará por seleção manual. Posteriormente ocorrem as etapas de limpeza (peneiramento / ventilação forçada, separador de ar, dentre outros), lavagem e separação (retirada das impurezas, como rochas, solo e folhas, passando por lavador ou separador mecânico), secagem (com maquinário ou naturalmente, sendo exposto ao aquecimento solar), beneficiamento (eliminação das cascas, separação dos grãos, secagem final via secador de tulha aerado para que ocorra a homogeneização do teor de umidade e peneiramento que separa o café das impurezas finais), processamento (torra que transforma café verde em marrom via temperaturas elevadas e moagem para que o grão vire pó) e, por fim, rotulagem, empacotamento e colocação em caixas para recepção dos pacotes no comércio como expresso na Figura 1 (BASSETTO, 2016).

Figura 1 - Processo de limpeza do Café.



Fonte: Própria autora, 2018.

O processo produtivo necessita de água na lavagem dos grãos e para higienização de todo processo, como, maquinário e chão de fábrica. Este efluente gerado na indústria de café é composto de alta carga orgânica e possui coloração escura (ANDRIOT et al., 2004; FRASSON, 2011).

3.2 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE CAFÉ

Um grande desafio nas indústrias cafeeiras é que seu efluente é rico em matéria orgânica e para fabricação do café o volume de água utilizado é grande, gerando assim um volume considerável de efluente (FRASSON, 2011). Parte deste efluente é gerado no momento de higienização e linhas de extrato de café (processo de extração), concentração e secagem; outra na lavagem dos equipamentos *spray dry* e aglomeradores de pó (FRASSON, 2011).

Na Tabela 1 é possível observar a média de DQO e DBO característica do efluente em indústria de café solúvel.

Tabela 1 – Composição média do efluente de café solúvel.

Autores	Murthy et al. (2004)	Selvamurugan et al. (2010)	Frasson (2011) – BR*	Kulandaivelu e Bhat (2012)	Rossmann et al. (2012)	Paleari (2014) – BR*	Matos e Lo Mônico (2015)
DQO (mg L ⁻¹)	6240	6420 -8480	8000	24300	17244	5700	3430 - 8000
DBO (mg L ⁻¹)	3600	3800 - 4780	3500	15850	8005	2850	1840 - 5000
pH	4,2	3,9 - 4,2	8,7	4,2	4,7	11,5	3,5 - 5,2

Nota 1: BR* (Efluente de Indústria Brasileira), o restante dos efluentes não são brasileiros o que ratifica a variação nos dados.

Fonte: Autoria Própria, 2017.

De acordo com a Resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011) o lançamento de um efluente no corpo d'água deve respeitar padrões de qualidade estabelecidos, não entrando em desacordo com as metas progressivas, intermediárias e final obrigatórias de cada corpo hídrico receptor. Portanto, deve-se atender aos seguintes critérios: pH entre 5 e 9; temperatura inferior a 40°C (sendo que a variação da temperatura do corpo hídrico, onde o efluente será lançado, não poderá ultrapassar a 3°C no limite da zona de mistura); materiais sedimentáveis até 1mL L⁻¹ em teste de 60min em cone *Innhoff* (para lagos e lagoas, onde o limite de velocidade é baixo, o lançamento dos materiais sedimentáveis devem estar virtualmente ausentes); gestão de lançamento com vazão máxima de 1,5 vez a vazão média da produção poluidora (salvo aos outorgados por autoridades competentes); óleos minerais até 20 mg L⁻¹; óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg L⁻¹, ausência de resíduos grosseiros ou materiais em suspensão; Demanda Química de Oxigênio; DBO₅dias, 20°C: remoção mínima de 60%, sendo que este limite atuará de acordo com os estudos locais e as características do corpo hídrico receptor, ou seja, poderá ser reduzido mediante a estudos de autodepuração do corpo hídrico receptor.

O efluente gerado pelas indústrias cafeeiras possui pH baixo e matéria orgânica como frutose, glicose e proteínas (HADDIS; DEVI, 2008; KONDO et al., 2014). Um grande desafio para as indústrias é o fato de que o efluente deve estar de acordo com a legislação vigente para ser lançado ao corpo hídrico, sendo que a destinação incorreta deste efluente pode acarretar em problemas ambientais. Deste modo, novos estudos sobre métodos e estratégias para adequar os efluentes aos padrões de lançamento em corpos hídricos são fundamentais, afinal grande parte das

estações de tratamento não são capazes de remover diversos tipos de componentes, como por exemplo, a cor (KEBEDE et al., 2010).

Estudos indicam que os polifenóis com um ou mais grupos hidroxila e mais de um anel aromático, e as melanoidinas, formadas com a junção de açúcares e aminoácidos, podem ser a razão pela coloração do efluente da indústria de café (TOKUMURA et al., 2006; SATORI, 2014). No Brasil os processos utilizados para tratamento deste tipo de efluente são lagoas de tratamento aeróbia, anaeróbia ou até mesmo mistas (anaeróbio e aeróbio), com a utilização de flotadores, porém estes processos não removem totalmente a coloração do efluente (FRASSON, 2011).

Na Tabela 2 é possível observar a média de remoção de $DBO_{5,20}$, de acordo com cada sistema de tratamento.

Tabela 2 – Capacidade de redução de DBO_{5,20} de acordo com o tipo de tratamento de efluentes.

Tipo de Tratamento	DBO _{5,20}				
	100 mg L ⁻¹	80 mg L ⁻¹	60 mg L ⁻¹	40 mg L ⁻¹	20 mg L ⁻¹
Lagoa Facultativa	X	X			
Lagoa Anaeróbia + Lagoa Facultativa	X	X			
Lagoa Aerada de Mistura Completa – Lagoa de Sedimentação	X	X	X		
Lagoa de Estabilização + Lagoa de Maturação	X	X	X		
Lagoa de Estabilização + Lagoa de Alta Taxa	X	X	X		
Lagoa de Estabilização + Remoção de Algas	X	X	X	X	
Tanque Séptico + Filtro Anaeróbio	X	X	X		
Tanque Séptico + Infiltração	X	X	X	X	X
UASB	X				
UASB + Lodos Ativados	X	X	X	X	
UASB + Biofiltro Aerado Submerso	X	X	X	X	
UASB + Filtro Anaeróbio	X	X	X		
UASB – Filtro Biológico Percolador de Alta Taxa	X	X	X	X	
UASB + Lagoa de Maturação	X	X	X		
UASB + Infiltração Sub Superficial	X	X	X		
Lodos Ativados Convencional	X	X	X	X	
Aeração Prolongada	X	X	X	X	X
Fluxo Intermitente (Batelada)	X	X	X	X	
Filtro Biológico Percolador de Baixa Taxa	X	X	X	X	
Filtro Biológico Percolador de Alta Taxa	X	X	X		
Biofiltro Aerado Submerso	X	X	X	X	X

Fonte: VON SPERLING, 2001.

Grande parte do efluente das indústrias cafeeiras possui coloração marrom escuro e este efluente, apenas com o tratamento via lagoas, não é totalmente

clarificado (TOKUMURA et al., 2008; SATORI; KAWASE, 2014). Por conta disso, alternativas para o tratamento surgiram, como aplicação de processos com foto-feton (LEDAKOWICZ et al., 2000; BALI et al., 2004), que em indústrias têxteis apresentaram remoção de até 100% de cor e até 80% de remoção de DQO.

3.3 COR EM EFLUENTES

A cor de uma água é definida de acordo com o grau de redução de intensidade de luz que a atravessa (POVINELLI, 1979). Esta redução está associada à absorção de radiação eletromagnética, ou seja, à presença de sólidos dissolvidos ou inertes, presentes na água (AGUDO, 1988).

Há dois tipos de cor: cor real e cor aparente. Entende-se como cor aparente aquela em que a turbidez causa interferência, pois a turbidez também absorve radiação eletromagnética e o olho humano vê parte da reflexão e dispersão da luz nas partículas em suspensão (POVINELLI, 1979; AGUDO, 1988). Partículas com diâmetro maior que 1,2 μm proporcionam turbidez, enquanto que partículas dissolvidas e coloidais orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos, substâncias de decomposição natural, como folhas) definem a cor real. Portanto, é necessário que sejam retiradas as partículas que conferem turbidez via centrifugação, filtração ou sedimentação, para a obtenção da cor real ou verdadeira (POVINELLI, 1979).

A remoção de cor é de fundamental importância em tratamentos de efluentes, tendo em vista que este parâmetro é tido como padrão de potabilidade e é um parâmetro operacional de controle da qualidade da água bruta, decantada e filtrada. Este parâmetro auxilia na determinação da quantidade de produtos químicos que será necessário em cada fase da purificação do efluente. A cor é um parâmetro de rápida determinação e em conjunto com a turbidez e o pH se tornam determinantes e eficientes indicadores de necessidade de tratamento (POVINELLI, 1979).

Efluentes de diversas cores são gerados pelas indústrias. Esta coloração está associada a corantes, grande quantidade de sólidos suspensos (turbidez), elevadas concentrações de DQO, significativa quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006).

A destinação incorreta deste efluente influencia diretamente a vida aquática, podendo levar à extinção de espécies marinhas (DALVAND et al., 2016). Kammrardt (2004) explica que a luz solar é importante para os processos biológicos fundamentais

nos corpos d'água, assim a cor dos efluentes influencia diretamente no meio tanto no aspecto estético quanto ambiental do corpo receptor. Efluentes com cor escura podem influenciar na absorção de luz e, portanto, podem gerar desestabilidade no processo biológico natural do corpo d'água.

De acordo com a Resolução CONAMA 430/11 (CONAMA, 2011) os efluentes devem estar de acordo com as diretrizes de seu enquadramento. A Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005) determina que para o enquadramento de um curso d'água como Classe 2 e 3 a cor verdadeira deve ser de até 75 mg Pt.L⁻¹. Deste modo, entende-se que no lançamento de um efluente em corpo d'água de Classe 2 e 3 a coloração do efluente não pode alterar a cor verdadeira do corpo receptor, portanto, o limite será estabelecido de acordo com a coloração vigente do corpo hídrico (CONAMA, 2005).

Um das formas de remover a cor de efluentes é por meio do uso de coagulantes. No processo de coagulação ocorre a aglutinação de partículas dispersas de uma solução coloidal provocada pela adição de eletrólitos. É um dos estágios mais importantes do tratamento físico-químico das águas residuárias industriais, pois nele ocorre a redução de materiais suspensos e coloidais responsáveis pela turbidez das águas residuárias e industriais, e também ocorre a redução de matéria orgânica, que contribui para o conteúdo de DBO e DQO (SCHIMITT, 2011).

De acordo com FORNARI (2007) a coagulação é a introdução no meio líquido de um produto capaz de anular as cargas geralmente eletronegativas dos colóides presentes de forma a gerar um precipitado.

Segundo VAZ (2009) o processo de coagulação com posterior sedimentação propicia a remoção de cor e turbidez do efluente ao ser tratado. O processo de sedimentação ou decantação é a etapa subsequente, e tem por objetivo separar da água os flocos formados. Esta separação é resultado da ação da gravidade e inércia sobre os flocos e a água (SCHIMITT, 2011).

Um dos coagulantes mais utilizados na remoção de cor de efluentes é o cloreto férrico. O íon Cl⁻ associado ao cátion Fe³⁺ forma o cloreto férrico (FeCl₃), que apresenta solução aquosa de característica ácida. O uso deste coagulante inorgânico promove uma redução expressiva dos índices de turbidez, cor e DBO, bem como a eliminação de fosfatos e boa parte dos metais pesados (mercúrio, chumbo) ou tóxicos (arsênio, selênio, bário) quando estes encontram-se em altos valores de pH (PAVANELLI, 2001).

Os sais de ferro são utilizados em abundância no tratamento de efluentes domésticos e industriais, especialmente pelo baixo custo, porém, apresentam características corrosivas fazendo-se necessária a associação de um alcalinizante, a fim de restaurar o equilíbrio dos parâmetros fora dos padrões e evitar a corrosão de equipamentos. Além do consumo do alcalinizante do meio, que acrescenta custos ao processo, os coagulantes químicos são ambientalmente indesejáveis, pois, produzem um grande volume de lodo não biodegradável, podendo disponibilizar íons solúveis que comprometem a saúde humana, além da liberação de ácido clorídrico, em temperaturas elevadas (VAZ, 2009).

Neste sentido, outros métodos para remoção de cor e turbidez de efluentes precisam ser pesquisados e desenvolvidos.

Existem esforços direcionados para a busca de novas tecnologias que possam ser aplicadas em sistemas ambientais, destacando o desenvolvimento de materiais capazes de minimizar os impactos gerados pelo setor produtivo, associado ao desenvolvimento científico e tecnológico voltados para o aproveitamento de rejeitos (ZHANG et al. 2013; LABEGALINI, 2013).

Há vários estudos onde o biocarvão, de diferentes origens, são utilizados para remoção de cor de águas residuárias e efluentes.

Brum et al. (2008) tiveram como objetivo produzir biocarvão com pergaminho de café. O material mostrou-se bom precursor para a produção de carvão ativado e sua capacidade de adsorção para molécula de azul de metileno, que é considerado uma molécula modelo, comparável a carvões ativados comerciais.

Ferreira, (2018) trabalhou com modelagem da remoção de azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo e concluiu que o biocarvão ativado é um ótimo adsorvente para redução de cor.

A adsorção com biocarvão baseia-se na separação dos contaminantes da água pela habilidade das moléculas contidas no fluido de serem adsorvidas na superfície das partículas do carvão. Este processo é mais frequentemente empregado para a remoção de constituintes orgânicos não degradáveis, como os que conferem odor e cor, que na indústria alimentícia são relevantes (PAWLOWSKY, 2002).

3.4 BIOCARVÃO ATIVADO

O biocarvão é obtido a partir do aquecimento da biomassa num processo denominado de pirólise (aquecimento da matéria / carbonização da biomassa) que ocorre em altas temperaturas, com ambiente controlado, em um contentor com pouco oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

De acordo com Rezende et al. (2011) o biocarvão é similar ao grafite (mostra estrutura interna inerte) e pode ser obtido a partir da pirólise (método mais comum) de vários tipos de resíduos orgânicos. A pirólise fornece até três tipos de produtos: o bio-óleo, gás rico em hidrocarbonetos e o biocarvão ativado.

Segundo Tong et al. (2014) o biocarvão possui alta aromaticidade e grande área superficial, sendo considerado um ótimo sorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos. A pirólise pode ser classificada como pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise lenta acontece por aquecimento da biomassa a uma taxa baixa de aquecimento (abaixo de $80\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), com temperaturas entre 350 e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um longo período de tempo, tendo como objetivo a produção da parte sólida (carvão/biocarvão) e a pirólise rápida acontece em um período curto de tempo (menor que 10 segundos - $100\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) e em alta taxa de aquecimento, com temperaturas próximas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, objetivando a produção de bio-óleo (BIBAR, 2014; QUIAN et al., 2014).

O biocarvão é um material com alta porosidade e área superficial, resultante de ativação física ou química que de um produto de final de pirólise que pode ser convertido em carvão ativado de uma maneira mais econômica, passando de resíduo para uma matéria-prima que passará a gerar produtos com valor agregado (MATOS, 2014).

Porém, para a obtenção deste produto, há necessidade de um alto investimento devido à sua origem e ao valor da matéria-prima, além de requerer altas temperaturas e pressões. O carvão ativado é um material carbonáceo amorfo, que se caracteriza por possuir uma estrutura com alta porosidade desenvolvida e elevada área superficial (ADINAVEEN et al., 2013). O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos empregados na indústria e são aplicados em diversas áreas, como no tratamento de poluentes atmosféricos e tratamento de águas residuais. Especificamente, o uso de carvão ativado em tratamento de efluentes é considerado como um processo de purificação eficaz para reduzir quantidades vestigiais de vários

poluentes para atingir as normas e regulamentos ambientais (TREVINO-CORDERO et al., 2013).

3.4.1 Borra de café como resíduo potencial para a obtenção de biocarvão ativado

O café gera resíduos de epicarpo (casca), mesocarpo (polpa) e endocarpo (pergaminho) (FERREIRA, 2011). Deste modo, percebe-se a importância do desenvolvimento de alternativas para a valorização dos resíduos deste processo produtivo. Uma alternativa é a fabricação de biocarvão ativado (CASTRO, 2009).

Boligon (2015) produziu carvão ativado a partir de borra de café solúvel, testou diferentes agentes ativantes (KOH, K_2CO_3 , mistura de $FeCl_3$ e $ZnCl_2$), avaliou a influência do tratamento térmico e realizou a caracterização de cada biocarvão ativado e constatou que 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.

Nogueira et al. (2017) fabricaram biocarvão ativado por meio de pirólise branda, com intuito de verificar a capacidade de adsorção de carvão ativado neutro e carvão ativado básico da borra do café, constatando que o biocarvão ativado básico é eficiente como adsorvente de corantes orgânicos.

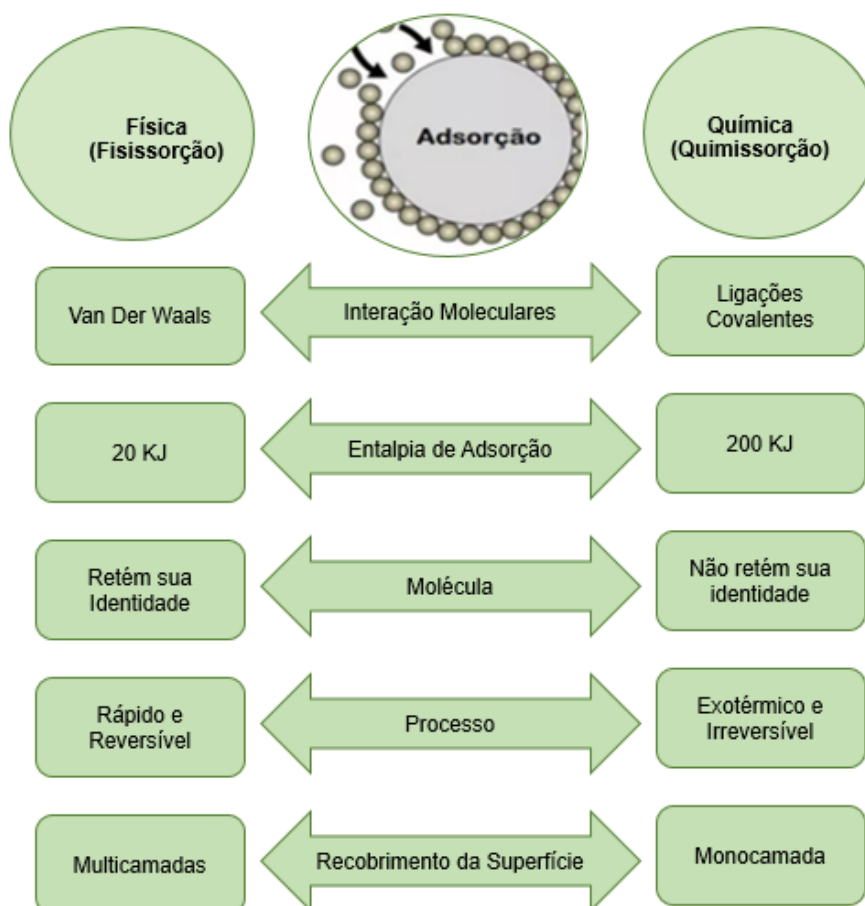
Barreto et al. (2016) realizaram pirólise de borra de café, objetivando obter quatro produtos, sendo eles, bio-óleo, biocarvão ativado (analisado quanto às suas propriedades de adsorção), gás e água de conversão, com intuito de aumentar a vida útil da borra de café, minimizando a quantidade de resíduos destinadas a aterros sem tratamento prévio. Os autores concluíram que o biocarvão ativado a partir de borra de café é um material adsorvente, tanto para gases poluentes, quanto para adsorção matéria orgânica de efluentes.

Castro (2009) preparou biocarvão a partir de borra de café, com intuito de avaliá-lo como adsorvente e suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. A fim de testar a adsorção do biocarvão realizou testes com azul de metileno (AM) e fenol. Os testes foram satisfatórios, resultando em elevada adsorção das substâncias estudadas. O autor concluiu ainda que a produção do biocarvão em processos de descontaminação ambiental pode ter dois viés, sendo eles: para adsorção de poluentes, para a produção de carvão ativado / carvão ativado por óxido de ferro, para maior remoção de poluentes orgânicos por meio de adsorção e oxidação.

3.5 PROPRIEDADE DE ADSORÇÃO DO BIOCARVÃO ATIVADO

A adsorção consiste na concentração de partículas na superfície de determinadas substâncias, sendo elas provenientes de fluídos líquidos, sólidos ou gasosos, tratando-se, portanto, da caracterização pela operação de transferência de massa, fenômeno que representa a habilidade de sólidos porosos reterem, via interações físicas ou químicas (Figura 2), as moléculas de um componente de uma mistura (SILVA, 2005; GUELFÍ; SCHEER, 2007; SILVA et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 2 - Comparação entre absorção química e física.



Nota 1: Monocamada (formação de uma única camada molecular adsorvida); Multicamada (sistemas com superfície heterogênea).

Nota 2: Reversível (os reagentes podem ser regenerados pela reação); Irreversível (não é possível regenerar).

Fonte: Própria autora, 2018.

Na adsorção física as forças de Van Der Waals são repulsivas ou atrativas, atuantes de longo alcance, pois são forças em referência fracas e a energia liberada é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação. Estas energias podem ser adsorvidas por meio de vibrações de rede do adsorvente e dissipadas com movimento térmico (ATKINS, 2012). A acomodação ocorre devido ao deslocamento da molécula sobre a superfície do adsorvente perdendo gradualmente energia (ATKINS, 2012). A entalpia na adsorção física pode ser medida com aumento de temperatura dentro de uma amostra com capacidade calorífica conhecida; variações de entalpia são pequenas para fazer o rompimento de ligações químicas, portanto, moléculas fisicamente adsorvidas mantêm a característica, mas existe a possibilidade de serem deformadas por campo de força em suas superfícies (ATKINS, 2012).

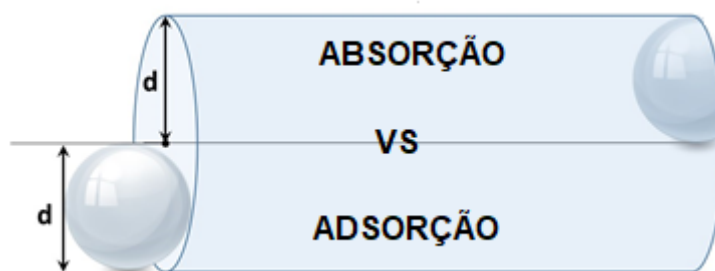
Já na adsorção química as moléculas se unem à superfície do adsorvente via ligações químicas covalentes, se acomodando em sítios que almejem o máximo de adsorção com o substrato/superfície (ATKINS, 2012).

Na adsorção química a distância entre a superfície do adsorvato é menor que na adsorção física. Em geral a adsorção química é um processo exotérmico (liberação de energia na forma de calor ou luz), mas podem ocorrer exceções quando o adsorvato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação sobre a superfície (ATKINS, 2012).

O material adsorvido é denominado adsorvato, enquanto o outro é nomeado adsorvente. Tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos podem ser estudados em processos de adsorção (BHATTACHARYA et al., 2008). A dessorção, por sua vez, é o oposto da adsorção, ou seja, é o processo em que ocorre a liberação de uma dada substância através de uma superfície, ocorrendo em condições ótimas de temperatura, pH ou fase fluida do sistema (SILVA, 2005; SILVA et al., 2012). Já o termo “sorção” é utilizado para expressar a distribuição do componente entre a sua fase sólida e líquida (DIAS et al., 2001) e “absorção” consiste no preenchimento dos poros e orifícios, onde a substância ocupa todo volume do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Na Figura 3 ilustra-se a diferença entre absorção e adsorção.

Figura 3 – Diferença entre Absorção vs Adsorção.



Fonte: FERREIRA, 2018.

A extensão da adsorção é o recobrimento de uma superfície, que é expressa pelo grau de recobrimento (equação 1).

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{ sítios ocupado}}{n^{\circ} \text{ sítios vazios}} \quad (1)$$

A velocidade de adsorção ($\frac{\partial \theta}{\partial t}$) é a velocidade de variação da cobertura superficial e pode ser determinada com o tempo (ATKINS, 2012).

A eficiência de adsorção do biocarvão ativado depende das suas propriedades, ou seja, da biomassa inicial, temperatura de produção, pH e concentração do adsorvente (TAN et al., 2015).

Uma série de mecanismos de transferência de massa são descritos por modelos matemáticos cinéticos para definir o processo de adsorção. A transferência de um adsorbato requer o transporte para a superfície que pode ser por convecção e/ou difusão molecular e também a fixação de material na superfície. Com isso, para se obter um sistema que opere de forma eficiente e com baixo custo, deve-se levar em consideração a concentração do adsorbato, concentração do adsorvente, pH, tempo de agitação, área superficial, massa, porosidade e superfície de adsorção (ROSA, 2009).

3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O termo “ensaio de adsorção” trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Estes ensaios são importantes para o conhecimento do mecanismo de adsorção, pois fornecem informações como:

velocidade de reações, fatores que influenciam na reação e controle da eficiência do processo (DOTTO; PINTO, 2012).

O conhecimento de ensaio de adsorção do biocarvão ativado é necessário para a aplicação prática da remoção de poluentes (TAN et al., 2015). Em um sistema de adsorção, o fator mais significativo é analisar como um adsorvente se comporta, onde o tempo de residência do adsorvato e as dimensões do reator são controlados por um fenômeno cinético (HO, 2006).

Os modelos cinéticos são utilizados para avaliar o comportamento do adsorvente e seus procedimentos de controle do processo de adsorção. A interação entre o adsorbato e o adsorvente está relacionada com a velocidade que ocorre a adsorção e a quantidade que é adsorvida. Frequentemente a velocidade de adsorção é determinada em função da etapa mais lenta do processo. O processo de adsorção é dependente do tempo, logo, é imprescindível se conhecer a taxa de adsorção para determinado adsorvente (CHIRON, 2003).

O ensaio da adsorção influencia o mecanismo de adsorção, que pode envolver o transporte de massa e processos de reações químicas (KOLODYNSKA et al., 2012). A adsorção envolve a transferência de massa de um ou mais componentes envolvidos no sistema, contido em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo pode ser dividido em três etapas principais: as moléculas do adsorvato, que serão transportadas da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente; a difusão intrapartícula, etapa em que ocorre a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas; e interação química ou absorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (RUTHVEN, 1984; ALVES, 2012; LOPES, 2014).

A procura por um adsorvente mais adequado tem como primeiro passo o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção. O fator separação influencia a variação com a temperatura e, na maioria das vezes, com a composição do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

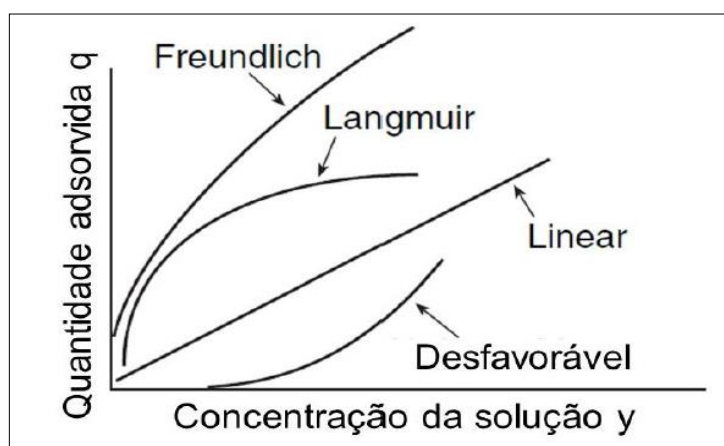
O processo de adsorção pode acontecer tanto por mecanismos químicos, quanto por mecanismos físicos. A adsorção física ocorre quando as forças de atração do fluido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Na adsorção química ou quimissorção existem as interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente. Neste processo existe a transferência de

elétrons que se pode comparar com ligações químicas entre o adsorbato e a superfície de reação (MEZZARI, 2002).

A partir do equilíbrio de adsorção é possível analisar a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente (RUTHVEN, 1984). Mezzari (2002) explica que quando um adsorvente está em contato com um fluido em uma composição específica, o equilíbrio da adsorção ocorrerá depois de um longo período de tempo. A partir deste estado, a relação entre a quantidade que é adsorvida e a concentração da fase fluida a uma temperatura é chamada de “Isoterma de Adsorção”. Estas isotermas podem indicar como decorrerá a adsorção do soluto e como a purificação requerida acontecerá, além de permitir uma estimativa da quantidade que será adsorvida (RUTHVEN, 1984; MEZZARI, 2002).

As isotermas fornecem coeficientes que quantificam a fase sorvida do poluente, assim como o grau de linearidade desta reação. O procedimento experimental das isotermas consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até se atingir o equilíbrio. Depois de uma filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvido. Assim, esses valores são apresentados em gráficos que são chamados de isotermas (Figura 4). Estas, por sua vez, podem apresentar-se de várias formas e fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (NIEDERSBERG, 2012).

Figura 4 - Isotermas esquemáticas típicas.



Fonte: Cussler, 1997.

A isoterma linear representa a massa de adsorvato retirada de acordo com a unidade de massa do adsorvente, sendo, portanto, relativa à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma desfavorável representa a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente, ou seja, não depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Neste caso, a massa de adsorvato confinada por unidade de massa de adsorvente é baixa, mesmo em alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir foi proposta para descrever a adsorção de gases por sólidos, que se constitui em três suposições: a superfície de adsorção é homogênea e não depende da extensão e formato da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, que não possui interação com as moléculas do soluto; a adsorção é maior quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (ALLEONI et al., 1998). Essas hipóteses foram utilizadas para tornar a modelagem matemática mais simplificada (equação 2).

$$q_{95\%} = \frac{q_{max}K_L C_0}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Onde K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir e q_{max} (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção máxima (ATKINKS; PAULA; 2012).

Na Tabela 3 pode-se observar as expressões matemáticas para modelos de isotermas de Langmuir:

Tabela 3 – Modelos de representações matemáticas para isoterma de Langmuir.

Isoterma	Equação	Equação linearizada	Gráfico
Langmuir	$q_{95} = \frac{q_{max}K_L C_0}{1 + K_L C_0}$	$\frac{C_0}{q_{95}} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_0}{q_{max}}$	$\frac{C_0}{q_{max}} vs C_0$

Nota 1: q_{95} = Quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} = Representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada*, ou seja, a saturação da monocamada (mg g⁻¹); C_0 = Concentração de equilíbrio do líquido mg L⁻¹; K_L = Constante de Langmuir (L g⁻¹) relacionada à intensidade de adsorção; está relacionado com a Equação 2.

Nota 2: Monocamada*, camada de interface água/ar (líquido/gás), ou seja, formação de filme de espessura monomolecular da interface (ROBAZZI, 2002).

Fonte: BERNARDINO, 2014.

Entre os diferentes modelos que expressam a adsorção, a equação de Langmuir tornou-se muito atrativa devido ao fornecimento de um parâmetro quantitativo, em relação à máxima capacidade de adsorção do material, e um qualitativo que expressa a energia da ligação (LINHARES et al., 2008). Esta isoterma assume que os números limitados de locais sobre o adsorvente estão sujeitos a um balanço de massas (CUSSLER, 1997).

A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) é calculada de acordo com a equação 3.

$$K_L = q_m \cdot K_1 \quad (3)$$

Na Tabela 4 nota-se que de acordo com o fator de separação adimensional R_L , encontrar-se-á um tipo de isoterma de Langmuir.

Tabela 4 – Fator de Separação Adimensional (R_L).

Equação (3)	Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L = \frac{1}{(1 + K_1 C_0)}$	$R_L > 1$	Desfavorável
	$R_L = 1$	Linear
	$0 < R_L < 1$	Favorável
	$R_L = 0$	Irreversível

Nota 1: K_L = Grau de afinidade da monocamada de Langmuir; C_0 = Concentração inicial da fase fluida. Fonte: Bernardino, 2014.

3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção. Esse modelo assume que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e que nesse método ocorre a formação de multicamadas (AOUADA et al., 2009), ao contrário da adsorção monocamada e localizadas indicada pelo modelo de Langmuir.

O modelo de adsorção proposto por Freundlich assume a heterogeneidade da superfície do carvão, entretanto sua teoria não descreve sobre a capacidade de adsorção máxima (equação 4).

$$q_{95} = K_F C_0^{1/n_F} \quad (4)$$

Onde K_F (mg g^{-1}) é a constante relacionada com a afinidade de adsorção e n_F (adimensional) é o coeficiente de heterogeneidade da superfície e C_0 concentração de equilíbrio (RYU et al. 2016).

Na Equação 6 pode-se observar a isoterma de Freundlich, que depende apenas da concentração de equilíbrio do sólido e da constante de Freundlich, podendo representar uma isoterma linear.

Forma não Linear

$$q_{95} = Kf C_0^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Forma Linear

$$\log(q_{95}) = \log(Kf) + \frac{1}{n} \log C_0 \quad (6)$$

3.6.3 Isoterma de Temkin

O modelo de adsorção proposto por Temkin considera as interações entre adsorvente-adsorvente. Este modelo assume que o calor de adsorção em função da temperatura de todas as moléculas na camada diminui linearmente com o aumento do grau de recobrimento da superfície (equação 7) (FERREIRA, 2018).

$$q_{95\%} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_0 \quad (7)$$

Onde A_T (L g^{-1}) é a constante de equilíbrio de ligação, b_T (J) é o calor de adsorção, $q_{95\%}$ é a quantidade adsorvida no equilíbrio, A_T é a constante de adsorção de equilíbrio e C_0 a concentração de equilíbrio (FOO; HAMEED; 2010).

3.7 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO EM MICRO COLUNA

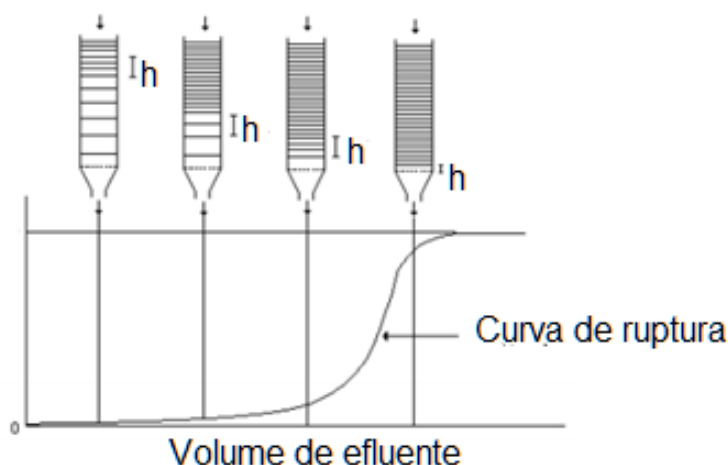
O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas não contínuos (batelada) ou em sistemas contínuos, geralmente representados por colunas de leito fixo. Em geral, a adsorção realizada em batelada é mais comum em escala laboratorial, devido à sua simplicidade de operação e ao uso de equipamentos de mais baixo custo. Nesse tipo de operação, o sólido adsorvente e o fluido que contém o adsorvato ficam em contato durante todo o tempo do experimento sendo possível a obtenção de parâmetros cinéticos e o estudo das isotermas de equilíbrio (MALVESTIO, 2010).

Os processos de adsorção em colunas de leito fixo e fluidizado são os mais utilizados em escala industrial por permitirem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). No caso do leito fixo, suportes porosos localizados nas extremidades da coluna evitam a mobilidade do leito e auxiliam na distribuição homogênea do fluido no interior da coluna o mesmo serve para micro colunas. Em um processo de adsorção em leito fluidizado, as partículas se movimentam com a passagem do fluido, ou seja, se encontram em processo de fluidização.

A construção de uma curva de ruptura é caracterizada pelo bombeamento de forma contínua de um gás ou solução através de uma coluna recheada com sólido adsorvente, na saída da coluna a concentração do adsorvato é monitorada, geralmente este sistema é chamado de coluna de leito fixo (VASQUES; 2008).

A curva de ruptura é construída pelo monitoramento da concentração da amostra ao longo do tempo. A literatura expressa a curva de ruptura pela concentração relativa vs tempo ou volume como demonstra a figura 5 (VASQUES; 2008).

Figura 5 - Curva de Ruptura.



Fonte: VASQUES (2008).

O estudo da curva de ruptura possibilita determinar qual vazão ideal para o sistema, a pressão exercida sobre a superfície do adsorvente está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção. Os termos são relacionados com a concentração relativa ($\frac{C_t}{C_0}$) que varia de 0 até 1. (VASQUES, 2008).

O os dados obtidos através das curvas de ruptura são utilizados para determinar a capacidade de adsorção e seu comportamento é comparado a modelos conhecidos, permitindo obter informações do mecanismo de adsorção (AHMAD; HAMEED; 2010).

No presente estudo trabalhou-se com leito fixo em micro coluna utilizando massa de carvão na ordem de miligramas. Em geral, os estudos em leito fixo são realizados utilizando massa de carvão na ordem de gramas. O intuito da realização do estudo em menor escala é demonstrar a importância de pesquisas que inovem os métodos de aplicação, neste caso destaca-se a vantagem de se estudar modelagens de sistema em fluxo em escala laboratorial.

3.8 REÚSO DA ÁGUA EM INDÚSTRIAS

O reúso da água é uma prática desenvolvida com intuito de tratar a água que anteriormente foi utilizada. O que dificulta a conceituação da expressão “reúso da água” é a determinação do momento em que se admite que o reúso está acontecendo. Geralmente um corpo hídrico serve como fonte de abastecimento para mais de uma comunidade, tendo diversos casos em que a população faz a destinação de seu efluente onde ocorre a captação, potabilização e distribuição para outra comunidade, o que caracteriza um reúso pela segunda, terceira ou mais vezes. Assim sendo, “reúso da água é definido como o tratamento e destinação do volume de efluente recebido pelo corpo hídrico, relativamente ao volume de água originalmente existente no rio” (MANCUSO; SANTOS, 2003; SILVA et al., 2012).

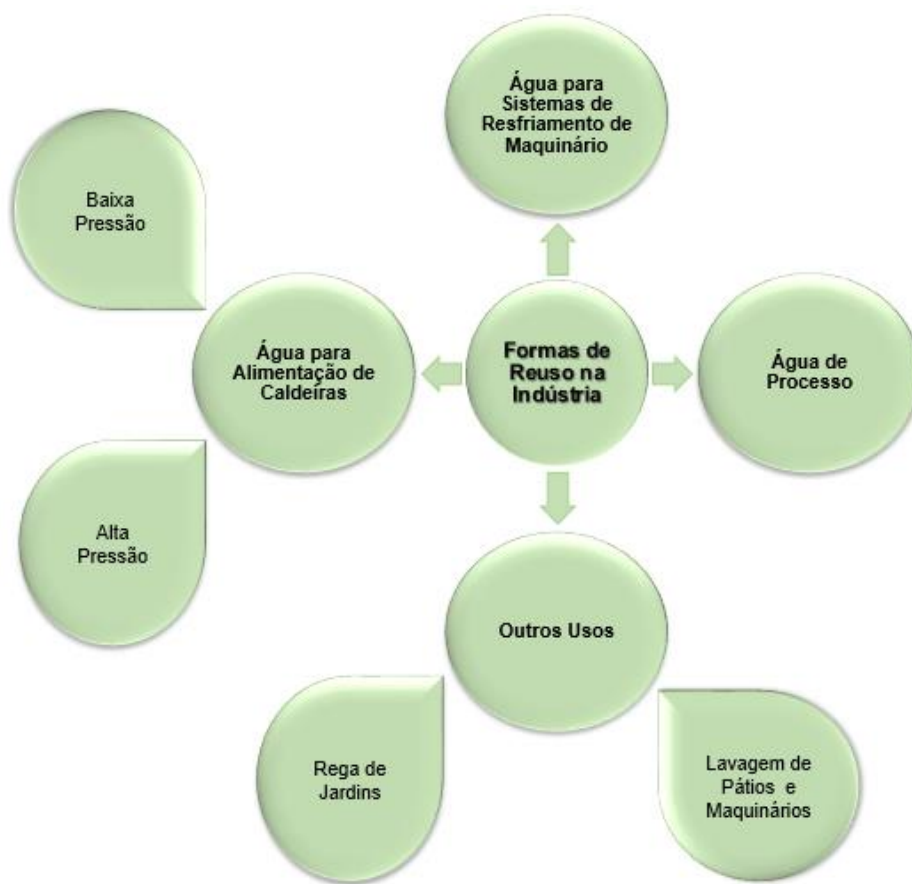
De maneira geral, o reúso pode ser classificado de quatro formas, sendo elas: reúso direto, indireto, reúso interno e reúso por meio de ações planejadas ou não. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1973) o *reúso indireto* é caracterizado como a água que foi utilizada mais de uma vez para uso doméstico ou industrial, e é descarregada no corpo hídrico, tendo utilidade novamente a jusante, de forma diluída; o *reúso direto* é o uso de esgotos tratados, destinados à irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável; o *reúso interno* é definido como o reúso dentro de indústrias, ou seja a reutilização interna dentro do próprio processo produtivo (circuito fechado), visando à economia na redução do consumo de água e o controle na emissão de poluição (MANCUSO; SANTOS, 2003). Moruzzi, (2008) explica que o *reúso indireto não planejado* da água ocorre quando a água que já foi

utilizada mais de uma vez em atividades antrópicas é utilizada a jusante, de forma diluída, sem controle, pois o efluente diluído passou por processos de autodepuração/sedimentação (processos naturais); já o *reúso planejado* consiste em tratamento antes de sua destinação, por meio de sistemas de tratamento que atendam às diretrizes de qualidade da água.

O reúso de águas tem sido um assunto muito discutido em grandes e pequenas empresas, afinal a reutilização de águas residuárias influencia diretamente na economia da empresa e nas consequências ambientais que seu efluente pode causar (FIRJAN, 2006). O incentivo para o reúso da água deve conscientizar as empresas e mostrar que essa aplicação quando efetivada de maneira correta traz benefícios e corrobora com a minimização de impactos ambientais (WERNECK FILHO, 2014).

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH (2005), na resolução nº 54, de 24 de novembro de 2005, estabelece diretrizes que fomentam o reúso de água não potável em todo Brasil. Além do estímulo para a sua prática a resolução divide o reúso em: *Reúso para fins urbanos* (irrigação de paisagens, lavagem de veículos, desobstrução de tubulações, construção civil, combate a incêndio, dentre outros), *reúso para fins agrícolas e florestais* (implantação de produção agrícola e manutenção de florestas plantadas), *reúso para fins industriais* (reúso da água em indústrias – (Figura 6) e *reúso na aquicultura* (reúso na criação de animais e plantação de vegetais).

Figura 6 – Fluxograma de formas de reúso na indústria.



Fonte: Própria Autora, 2018.

A norma técnica NBR 13.969, setembro 1997 (ABNT, 1997) estabelece as classes de reúso da água no Brasil, e as diretrizes para a destinação do esgoto tratado. A norma define quatro tipos de classes de reúso com seus respectivos parâmetros de reutilização do esgoto tratado (Tabela 5).

Tabela 5 – Classes de água de reúso pela NBR-13.969 e padrões de qualidade.

Água de reúso	Aplicações	Padrões de Qualidade
Classe 1	Lavagem de carros e outros usos com contato direto com o usuário.	Turbidez < 5 uT; Coliformes Termotolerantes < 200 NMP 100 mL ⁻¹ ; Sólidos Dissolvidos Totais < 200 mg L ⁻¹ ; pH entre 6 e 8; Cloro residual entre 0,5 mg L ⁻¹ a 1,5 mg L ⁻¹ .
Classe 2	Lavagem de pisos, calçadas e irrigação de jardins, manutenção de lagos e canais paisagísticos, exceto chafarizes.	Turbidez < 5 uT; Coliformes Termotolerantes < 500 NMP 100 mL ⁻¹ ; Cloro residual superior a 0,5 mg L ⁻¹ .
Classe 3	Descargas em vasos sanitários.	Turbidez < 10 uT; Coliformes Termotolerantes < 500 NMP 100 mL ⁻¹ .
Classe 4	Irrigação de pomares, cereais, forragens, pastagem para gados e outros cultivos através de escoamento superficial ou por sistema de irrigação pontual.	Coliformes Termotolerantes < 5000 NMP 100 mL ⁻¹ ; Oxigênio dissolvido > 2,0 mg L ⁻¹ .

Fonte: Própria autora, 2018.

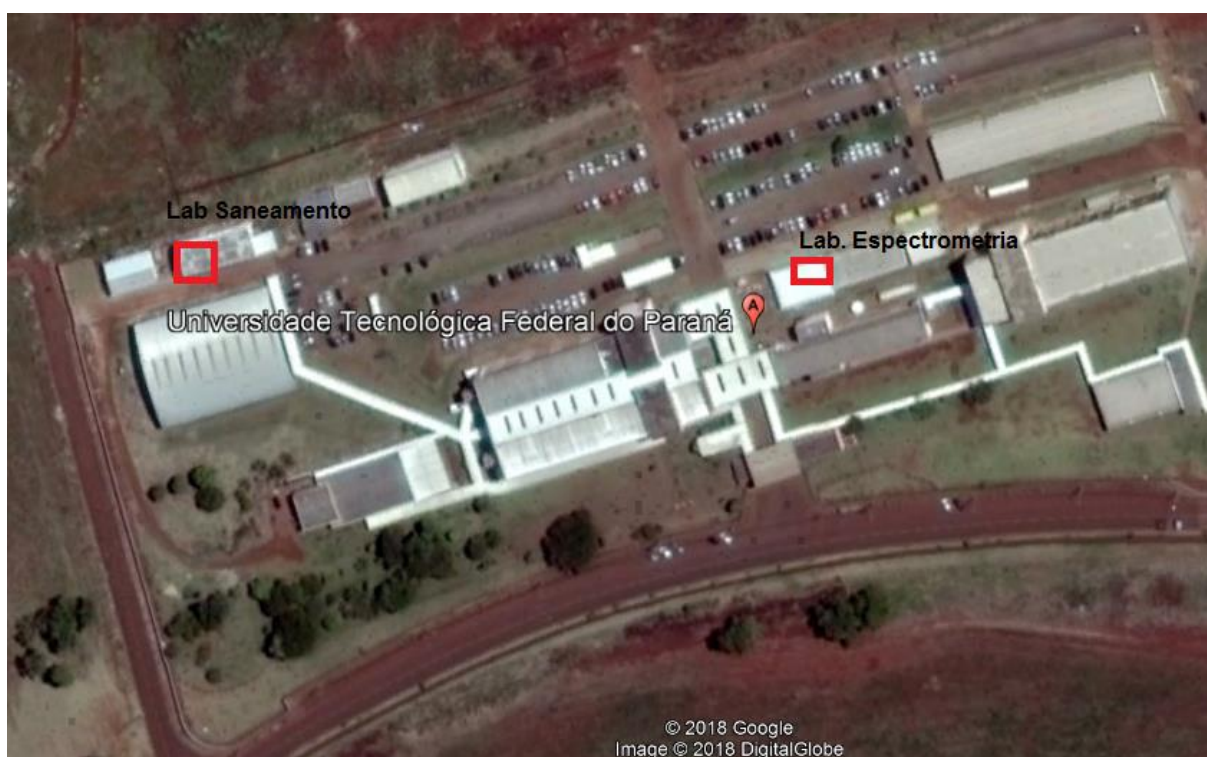
Além dos parâmetros citados na Tabela 5, um parâmetro de suma importância na avaliação de potabilidade é a cor. No entanto, a norma não traz um valor específico, portanto, sua restrição será ditada pelo uso que se fará desta água posteriormente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 EFLUENTE

O experimento foi conduzido na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, Brasil, localizada a $23^{\circ}18',32,1''$ S de latitude, $51^{\circ}07'00,1''$ w de longitude e a altitude média de 610 metros (Figura 7).

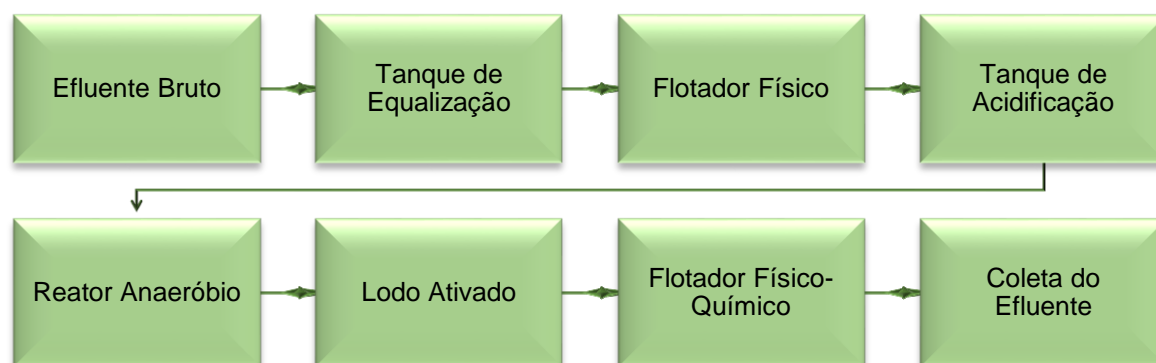
Figura 7 – Local onde foi realizado o estudo - UTFPR, Câmpus Londrina.



Fonte: Google Earth, 2018.

Para realização do estudo, primeiramente foi realizada a coleta de efluente em uma indústria de Café Solúvel. A coleta ocorreu na saída do sistema de tratamento de efluente realizado pela indústria, que consiste em tanque de equalização, lagoas aeróbias, lagoas anaeróbias, flotores e tanque de sedimentação (Figura 8).

Figura 8 – Tratamento do efluente na indústria.



Fonte: Própria autora, 2018.

Posterior à coleta de efluente foram realizadas análises laboratoriais, que ocorreram no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina. Os parâmetros analisados foram: Demanda Química de Oxigênio (DQO), cloreto e cor (Quadro 1). A determinação destes parâmetros seguiu a metodologia proposta por Standard Methods of Examination and Watewater (SMEW) (APHA, 2012).

Quadro 1 - Metodologias aplicada para as análises físico-químicas.

Parâmetro	Nº da Metodologia – SMEW
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220
Cloreto	4500 – CL
Cor	2120
pH	8,07

Fonte: Própria autora, 2018.

4.2 BIOCÁRVÃO ATIVADO UTILIZADO

O biocarvão ativado que foi utilizado nesse estudo foi produzido por Boligon (2015) a partir de borra de café solúvel, oriunda 100% de grãos de café arábica (*coffea aeábica*). A borra de café foi previamente seca por 24 horas em estufa, a 110°C, e

posteriormente foi submetida à separação granulométrica, com auxílio de peneiras de 0,85 mm de abertura (BOLIGON, 2015).

Posterior à secagem e padronização granulométrica foram realizadas três etapas, sendo elas: Carbonização, Ativação Química com KOH e Tratamento Térmico.

A carbonização ocorreu em mufla, com rampa de aquecimento de 20°C até 600°C. Manteve-se essa temperatura por 2 horas em atmosfera inerte utilizando fluxo de gás nitrogênio de 220 mL min⁻¹ (BOLIGON, 2015).

A etapa posterior à pirólise foi a ativação química. Esta etapa tem a função de alterar as características do carvão por meio do uso de substâncias químicas. Realizou-se a ativação química com KOH e, na sequência, o tratamento térmico (BOLIGON, 2015). O tratamento térmico consiste em submeter o carvão, que já foi ativado, a altas temperaturas e condições atmosféricas controladas, afim de alterar os grupamentos químicos; principalmente pela alteração de grupamentos envolvendo átomos de oxigênio (BOEHM, 1994; SATO et al., 2007; WIBOWO, 2007).

Uma das características importantes analisadas foi a área superficial (S_{BET}), pois quanto maior for esse valor, maior será a capacidade de adsorção do biocarvão. Em geral, carvões com alta microporosidade apresentam maior área superficial (AWOYEMI, 2011). O volume total de poros (VT), volume de microporos (V_{μ}) foram obtidos por Boligon (2015) através de equações da isoterma de adsorção e dessorção de N₂. Já para o cálculo do volume de mesoporos (V_m) foi realizado pela diferença entre volume total de poros e volume de microporos (Tabela 6) (BOLIGON, 2015).

Tabela 6 – Propriedade textural do biocarvão ativado por KOH e tratamento térmico.

	S_{BET} (m ² /g)	VT (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	Mesoporos (%)
Biocarvão com Ativação KOH e Tratamento Térmico	2455,204	1,292	1,168	9,6

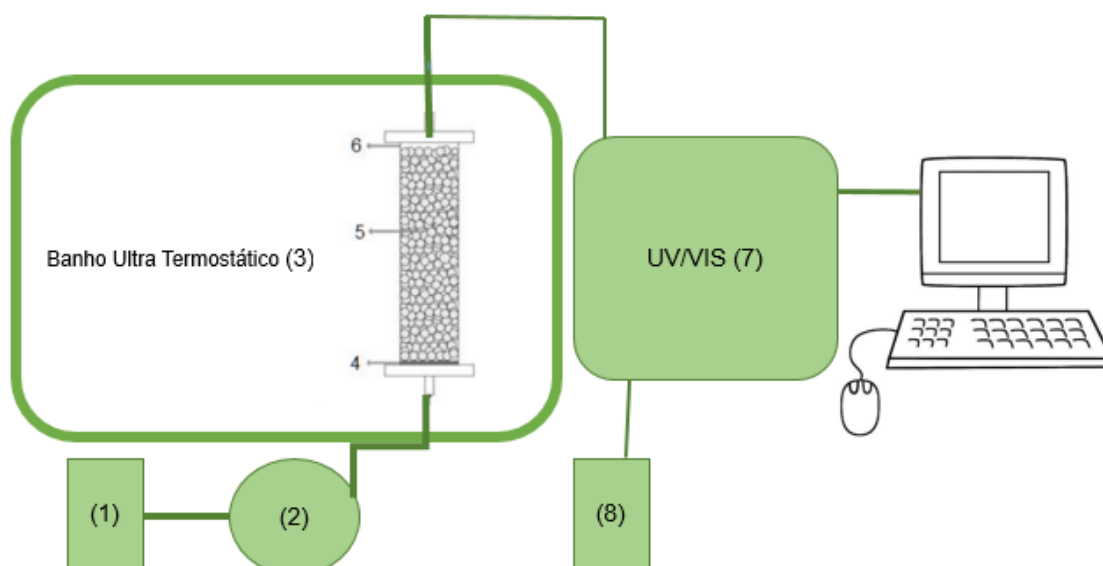
Fonte: Boligon, 2015.

O biocarvão ativado utilizado ficou armazenado por três anos, em recipiente de vidro, em ambiente seco e abrigado da luz, para que não houvesse interferência com o meio externo a fim de não avariar as características do material.

4.3 MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM FLUXO

Para o ensaio de adsorção em fluxo foi construído um sistema que consistiu em: bomba peristáltica, cânula de polietileno 0,80 mm, banho ultra termostático da marca SOLAB (modelo SL-152/i), coluna de leito fixo com 2 mm de diâmetro e 1cm de altura (denominado de cartucho de extração), cubeta de fluxo, termômetro, balança analítica da marca Marte (modelo ATX 224), béquer, cronômetro, espectrofotômetro da marca Perkin Elmer (modelo Lambda 25), lã de vidro, carvão ativado com KOH em tratamento térmico (de borra de café). Utilizou-se também água destilada, efluente de indústria de café solúvel e reagentes ($H_2SO_4/NaOH$ diluído para ajuste de pH) conforme esquematizado na Figura 9.

Figura 9 – Processo de tratamento e análise do efluente.



Nota 1: Leito fixo – (1) Fluído (efluente de indústria de café); (2) Bomba Peristáltica; (3) Banho ultra termostático; (4) Material Inerte (lã de vidro); (5) Sólido (adsorvente – biocarvão ativado); (6) Material Inerte (lã de vidro); (7) Detector (UV/VIS); (8) Descarte (efluente tratado).

Fonte: Própria autora, 2018.

O preparo da micro coluna se deu por meio de um tubo de 2,0 mm de diâmetro interno e aproximadamente 30 mm de comprimento. Uma das extremidades do tubo foi comprimida de forma a facilitar a construção do micro cartucho. Utilizou-se lã de vidro como material inerte nas extremidades do cartucho. O objetivo da lã de vidro foi

sustentar o biocarvão ativado evitando o vazamento da coluna. Pesou-se $0,005 \pm 0,001$ g de biocarvão ativado diretamente na micro coluna para evitar perda de massa.

O micro cartucho foi acoplado à bomba peristáltica utilizando tubos de silicone de 2,0 mm de diâmetro interno e tubo de polipropileno de 0,8 mm de diâmetro interno e foi imerso em banho termostático com temperatura ajustada para 20 °C.

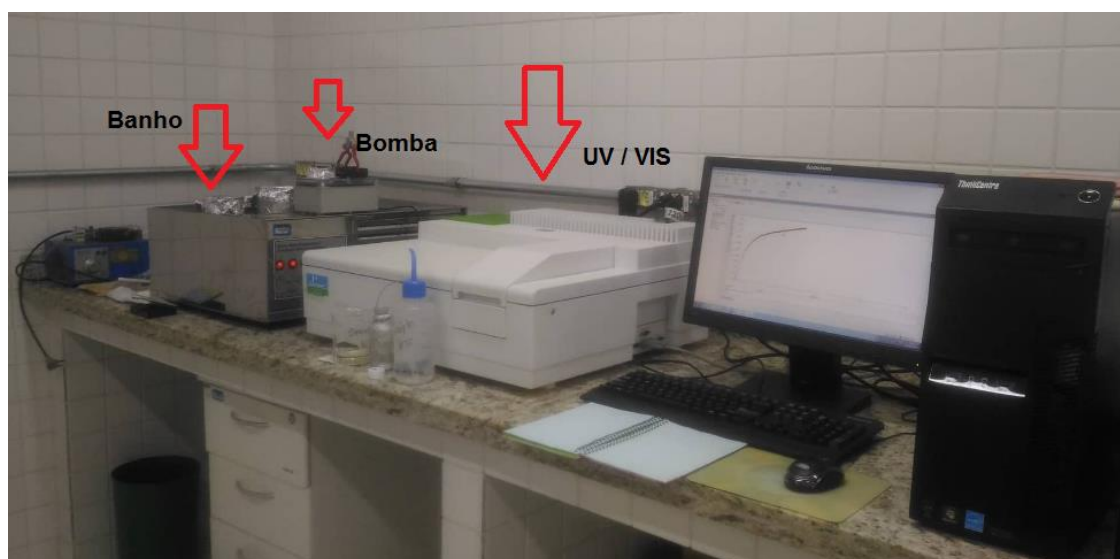
4.3.1 Estrutura Experimental

O efluente da indústria de café foi diluído em balão volumétrico de 500mL, transferido a um béquer para ajuste de pH. Após este processo a solução era colocada no banho termostático para que sua temperatura fosse mantida constante em 20°C (MEZZARI, 2002 e MOURA, 2016). De acordo com a literatura, temperaturas entre 10°C e 80°C podem interferir positivamente em adsorção via biocarvão ativado (MEZZARI, 2002 e MOURA, 2016).

O cartucho de extração foi acoplado às cânulas de saída da bomba peristáltica (para definição da vazão de bombeamento do efluente) e mergulhado no banho para que atingisse equilíbrio termostático. O eluato da micro coluna foi acoplado a uma cânula que se fixava a cubeta de fluxo adicionada no porta amostra do espectrofotômetro de UV/VIS.

Na Figura 10 está exposto o aparato experimental utilizado para realização das análises laboratoriais de adsorção em leito fixo de efluente de indústria de café em carvão ativado oriundo de borra de café.

Figura 10 – Aparato experimental.



Fonte: Própria autora, 2018.

4.3.2 Etapas do Experimento

O experimento foi realizado em quatro etapas conforme Figura 11.

Figura 11 - Etapas realizadas no procedimento laboratorial.

Etapa	Procedimento	Objetivo
1	Varredura no Espectro Fotômetro (UV/VIS)	Detectar maior pico de Absorbância
2	Determinação da Q ótima e pH ótimo para determinação do Ponto de Ruptura	Definir em qual pH ocorre maior adsorção dos compostos, juntamente com a vazão em que o carvão apresenta a maior adsorção
3	Nas condições otimizadas de Q e pH – Fazer diluições com o efluente bruto de 1:1 a 1:10	Plotar modelos de Adsorção (Langmuir, Freundlich e Temkin)
4	Análise Físico-Química (Cor, cloreto e DQO) do efluente posterior ao tratamento com Biocarvão Ativado	Comparar com os parâmetros iniciais do efluente e discutir a porcentagem de redução

Fonte: Própria autora, 2018.

4.3.3 Testes Preliminares

O efluente da indústria de café é formado pela mistura de diferentes compostos. Por isso, o ensaio de adsorção foi realizado para definição do ponto de máxima adsorção, com intuito de escolha do comprimento de onda para fixação e estudo específico.

O efluente coletado foi bombeado através da coluna de carvão em leito fixo contendo uma cubeta direcionada na saída da coluna situada no interior de um espectrofotômetro UV/VIS, realizando varreduras do espectro de absorção molecular na faixa de 220 a 700 nm. A frequência de realizações de varreduras determinava a taxa de amostragem.

A partir destes testes preliminares, constatou-se que o maior pico de adsorção ocorreu em 320 nm, valor este fixado no decorrer de todo o experimento.

4.3.4 Procedimento para determinação da vazão ótima e pH ótimo

Posterior à definição do comprimento de onda (ponto de varredura – teste preliminar) iniciou-se o preparo da solução a ser passada pela coluna. Em balão volumétrico de 500 mL realizou-se diluições 1:3 do efluente, com variação de pH inicial de 1 a 5. Estas diluições foram definidas para verificar qual diluição proporcionava a visualização gráfica dos compostos apresentando rupturas com tempos relativamente curtos – entre 1 e 24 h. A temperatura da solução foi constante (20 °C).

Após a estabilização térmica da micro coluna, iniciou-se o bombeamento de água deionizada por tempo suficiente para que todo o ar da superfície ou da cânula fosse removido. Como o sistema obedece a equação da continuidade a vazão foi monitorada posteriormente na saída do ar da cânula de saída do eluato da micro coluna.

A vazão foi monitorada coletando a água eluída por meio da micro coluna por um intervalo de tempo de um minuto. Em seguida, a massa da água coletada foi mensurada em uma balança analítica. Como a densidade da água é conhecida, o volume de solução foi calculado e a vazão foi determinada para cada procedimento. Com a vazão fixa, a cânula de entrada da água destilada era removida com o objetivo de passar ar até, então, ser substituída pela cânula ligada ao efluente.

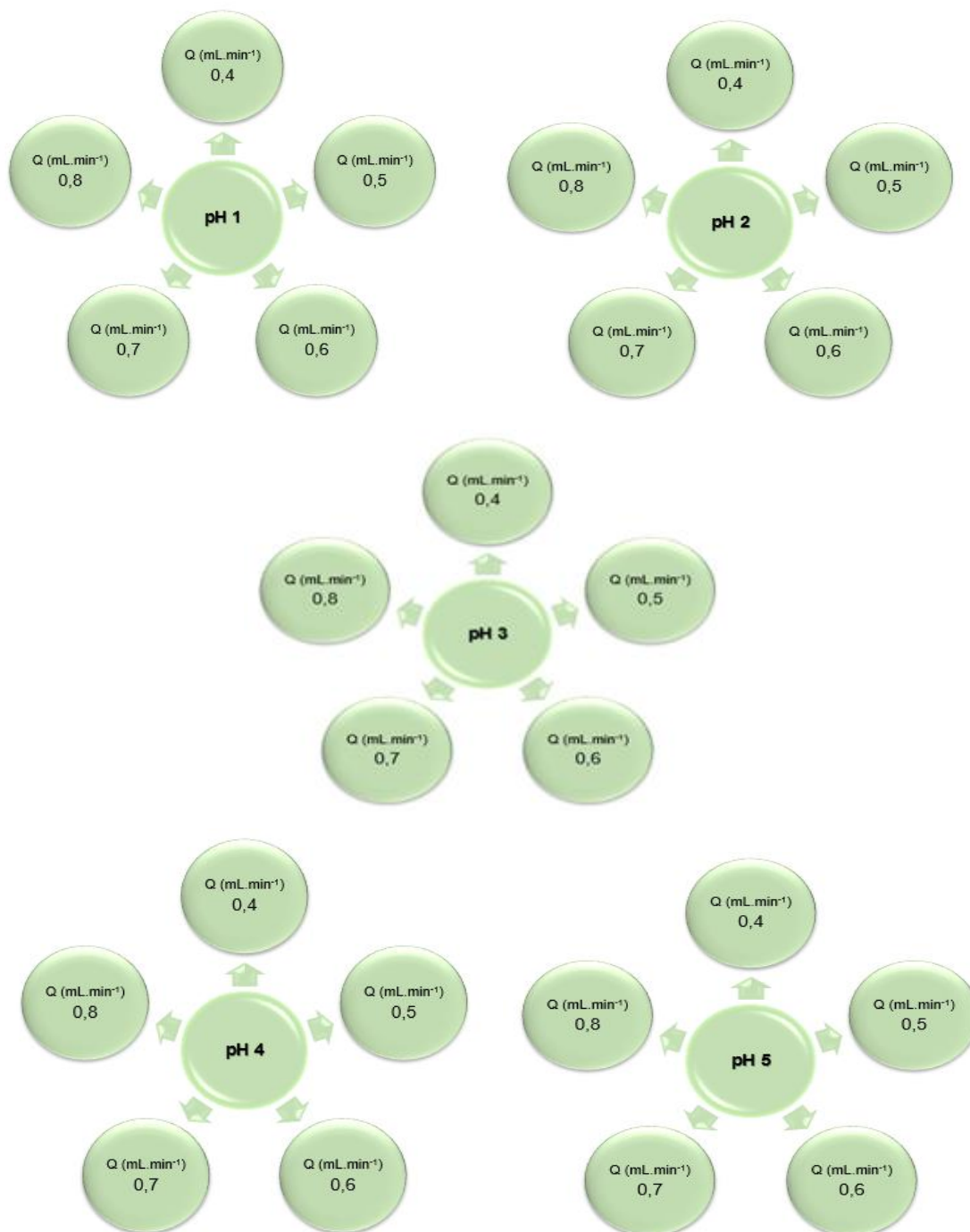
O monitoramento no espectrofotômetro era inicializado apenas após o sistema estar sem ar e completamente preenchido com efluente. A vazão foi monitorada a cada 5 minutos, para garantir que não variasse ao longo do trabalho (sendo ajustada quando necessário).

O procedimento descrito acima foi realizado para as vazões de 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8 mL min⁻¹. No presente trabalho optou-se por realizar o estudo nesta faixa de vazões, pois vazões superiores e inferiores foram testadas e apresentaram baixa eficiência de adsorção.

Quanto ao pH, de acordo com a literatura, o ideal é que seja igual a 3 ou menor, o que corrobora com a eficiência de adsorção, visto que o pH inicial influencia diretamente no processo, pois a adsorção aumenta com a diminuição do pH inicial (RAO; ASHUTOSH, 1994; ZHANG, 2013). Tendo isto em vista, soluções do efluente foram preparadas com pH inicial de 1 a 5, com intuito de avaliar se para o efluente de indústria de café a adsorção via biocarvão ativado apresentaria a mesma tendência. Utilizou-se diluição 1:3 do efluente coletado (por testes em laboratório de acordo com a diluição que melhor expressava as curvas de ruptura), ajustando-se o pH com H₂SO₄ e NaOH.

Na Figura 12 observa-se a maneira com que ocorreram as análises das vazões dentro de cada pH.

Figura 12 - Variação de vazão (Q) mL min⁻¹ em função do pH.



Fonte: Própria autora, 2018.

Portanto, para cada vazão dentro de cada pH, foi plotado um gráfico de Absorbância (Abs) versus Tempo (0,1 segundo ou um décimo de segundo 1/10 s). Utilizando a vazão ótima foram determinadas as curvas de ruptura operando diferentes concentrações iniciais, processo importante na construção das isotermas

de adsorção, no qual é possível a visualização do comportamento da vazão e se há ponto de ruptura acima de 5% de significância.

Após este ensaio de análises de pH final, espectros de absorção UV/Vis e Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente tratado, foram realizadas.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nas condições otimizadas de vazão e pH o efluente foi diluído, de forma a proporcionar diferentes concentrações iniciais (1:1 a 1:10). Então, foram realizados os procedimentos de adsorção em fluxo monitorando-se o comprimento de onda preestabelecido e as curvas de ruptura foram ajustadas aos modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich e Temkin).

4.4.1 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das Isotermas realizou-se o procedimento semelhante ao descrito no tópico 4.3.4, porém não mais com variação de pH e Q. Utilizou-se a diluição do efluente de: 1/1; 1/2; 1/3; 1/4; 1/5; 1/6; 1/7; 1/8; 1/9 e 1/10 mantendo-se constante pH e Q.

Os modelos matemáticos utilizados para ajuste da curva de Isoterma foram Langmuir, Freundlich e Temkin expressos no tópico 3.6.1, 3.6.2 e 3.6.3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE COLETADO

Na Tabela 7 pode-se observar a caracterização inicial do efluente coletado na indústria (antes do tratamento de biocarvão ativado).

Tabela 7 – Caracterização inicial do efluente.

Parâmetro	Resultado
DQO (mg.L ⁻¹)	289,57
Cloreto (mg.L ⁻¹)	1353,88
Potencial Hidrogeniônico (pH)	8,07
Cor (mg.L ⁻¹ PtCo ou uH)	568

Fonte: Própria autora, 2018.

De acordo com Kaur et al. (2016) os valores típicos de DQO para o efluente coletado na indústria de café variam de 2300–2600 mg L⁻¹, passando por 4000–4600 mg L⁻¹ (ZAYAS et al., 2007) e chegando até 8.000 mg L⁻¹ (FRASSON, 2011). A utilização de pré-tratamento e tratamento podem diminuir esse valor de DQO. Para tratamentos biológicos esse percentual chega a 82% (CAMPOS et al., 2010). Para tratamentos físico-químicos a eficiência de remoção de DQO pode chegar a 87% (ZAYAS et al., 2007) e para tratamento com biocarvão, cerca de 98,2% (DEVI et al., 2008).

De acordo com Frizzo et al. (1996) a média dos valores de disposição final de cloreto de efluente de indústrias é 500 a 600 mg L⁻¹, ressalta ainda que estes valores citados são para efluentes com tratamentos tradicionais em lagoas, para tratamentos com carvão ativado valores inferiores podem ser atingidos.

De acordo com a Tabela 7 o valor de pH está dentro do padrão de lançamento exigido pela Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005), a qual estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em cursos de água se o pH estiver entre 5 e 9.

Campos et al. (2010) e Kebede et al. (2010), estudando a caracterização físico-química da água residuária do café processado por via úmida encontraram valores de pH em torno de 4,5. Essa diferença pode estar associada ao tipo de café processado, pois os grãos verdes têm muito tanino e ligninas que quando liberados

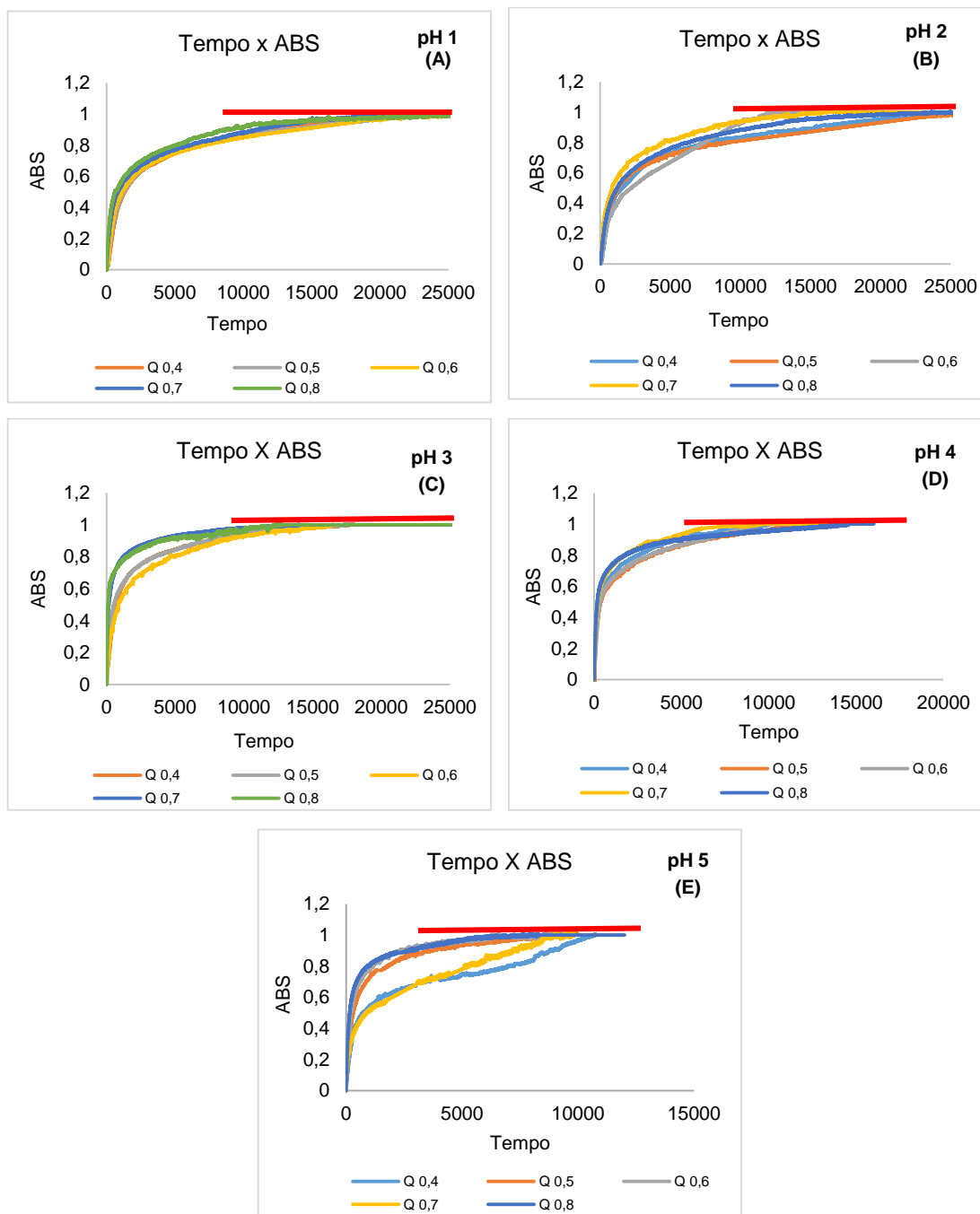
na água residuária aumentam a acidez drasticamente (KEBEDE et al., 1997). Por outro lado, Paleari (2014) e Frasson (2011) encontraram valores de pH entre 7 e 8, valores este que se aproxima ao expresso na Tabela 7.

A cor encontrada (Tabela 7) não está em concordância com a cor analisada por Pawlowsky (2002) que comparou quatro processos de tratamento para melhorar a qualidade da água residuária após tratamento biológico, encontrando valores de entrada médios de 127,5 uH, valor este que é aproximadamente quatro vezes inferior ao encontrado neste estudo. O limite pré-estabelecido para o reúso da água determina que a cor seja menor que 60 uH (CROOK e SURAMPALLI, 1996).

5.2 DETERMINAÇÃO DE pH E VAZÃO ÓTIMA COM BASE NO PONTO DE RUPTURA

Na Figura 13 pode-se observar os resultados do teste para a determinação do pH e vazão ótima com base no ponto de ruptura da adsorção do efluente de café em coluna de leito fixo.

Figura 13 – Ponto de ruptura (saturação do biocarvão ativado) – Absorbância (Abs) versus Tempo (1/10s).



Nota 1: Retas vermelhas nos gráficos são para indicar o ponto de ruptura, onde as curvas começam a ficar constantes, pois não há mais adsorção ou seja o biocarvão ativado está saturado.

Fonte: Própria autora, 2018.

A curva de ruptura e de saturação determina a vazão ótima do sistema, considerando que o ponto de ruptura equivale a 95% da concentração parcial, sua

finalidade é expressar o tempo de contato com a superfície para que o efluente seja tratado (INGLEZAKIS; GRIGOROPOULOU; 2004 e STYLIANOU et al., 2007).

O processo de adsorção é dependente diretamente da vazão, ou seja, ela é responsável pela pressão e velocidade que o efluente irá exercer sobre o material de contato. De acordo com a literatura a vazão não pode ser alta e nem baixa, pois quando alta as moléculas podem até percorrer toda superfície de contato do adsorvente, mas o tempo é pequeno para que ocorra o processo de adsorção; já quando as vazões são muito baixas as moléculas podem formar empacotamento na coluna evitando o contato com toda área do adsorvente (INGLEZAKIS; GRIGOROPOULOU; 2004 e STYLIANOU et al., 2007).

A vazão ótima é aquela que gera na área de contato tempo/pressão suficiente para as moléculas serem aderidas pelo adsorvente, alcançando o equilíbrio químico para eficiência da adsorção (INGLEZAKIS; GRIGOROPOULOU; 2004 e STYLIANOU et al., 2007).

De acordo com a Figura 13, a vazão que obteve melhor desempenho foi a de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ com pH 2 (Gráfico b), o que corrobora com o maior tempo de adsorção ultrapassando 22000 (1/10s) de efluente sendo tratado com apenas 5 mg de carvão ativado, ou seja um maior volume de efluente foi tratado quando o experimento rodou dentro destes parâmetros.

Na Tabela 8 estão expressos os resultados do ensaio para a determinação do ponto de ruptura do biocarvão considerando o pH (1 a 5) e as vazões testadas (0,4 a $0,8 \text{ mL min}^{-1}$). O T representa o tempo em minutos que o efluente esteve em contato com o biocarvão ativado, ou seja até o ponto de ruptura. O V representa Volume em mL da relação ao tempo de ensaio e a vazão testada. A DQOi representa a DQO do efluente coletado na indústria em função da vazão. A DQOr é a DQO após a passagem pelo biocarvão ativado e a da DQOf é a DQO remanescente. Deste modo, o índice qe representa a DQO adsorvida no biocarvão considerando a massa de 5 mg utilizada na construção do cartucho.

Tabela 8 – Resultados de acordo com cada vazão (0,4 a 0,8 mL min⁻¹) em função de cada pH (1 a 4).

pH	Q (mL min ⁻¹)	T (min)	V (mL)	DQOi mgC	DQOr mgC	DQOf mgC	qe (mg/mgC)
1	0,4	46,67	18,67	5,41	1,161	4,245	848,975
	0,5	57,05	28,53	8,26	1,945	6,315	1263,017
	0,6	43,77	26,26	7,61	2,028	5,578	1115,545
	0,7	47,91	33,53	9,71	2,431	7,280	1455,963
	0,8	50,00	40,00	11,58	2,556	9,027	1805,372
2	0,4	55,06	22,02	6,38	0,000	6,378	1275,561
	0,5	60,00	30,00	8,69	2,458	6,230	1245,913
	0,6	78,34	47,00	13,61	3,649	9,962	1992,344
	0,7	27,34	19,14	5,54	2,118	3,424	684,826
	0,8	27,31	21,85	6,33	1,434	4,894	978,715
3	0,4	30,00	12,00	3,47	0,849	2,626	525,137
	0,5	29,61	14,81	4,29	0,000	4,287	857,433
	0,6	25,64	15,38	4,45	1,181	3,274	654,745
	0,7	23,39	16,37	4,74	1,145	3,597	719,315
	0,8	21,04	16,83	4,87	1,913	2,960	592,021
4	0,4	16,74	6,70	1,94	0,595	1,345	268,948
	0,5	19,01	9,50	2,75	0,893	1,859	371,845
	0,6	15,44	9,27	2,68	0,000	2,683	536,584
	0,7	15,97	11,18	3,24	0,993	2,245	448,968
	0,8	24,26	19,41	5,62	1,107	4,513	902,674
5	0,4	17,20	6,88	1,99	0,451	1,541	308,103
	0,5	16,65	8,32	2,41	0,817	1,593	318,500
	0,6	15,86	9,51	2,75	0,690	2,065	413,037
	0,7	16,34	11,43	3,31	0,790	2,522	504,314
	0,8	13,87	11,09	3,21	0,680	2,532	506,340

Nota 1: Tempo (Tmin) = (Tempo de procedimento/(60(s)/10(0,1s))).

Nota 2: Volume (VmL) = (Tempo (min) * Vazão (mL.min⁻¹)).

Nota 3: DQOi mgC = (DQOinicial de cada Q/pH de acordo com a DQObruta mg.L⁻¹), ou seja (DQObruta * (Volume/1000)).

Nota 4: DQOr mgC = VmL * (DQO (de cada Q/pH)/1000) “solução posterior ao tratamento de biocarvão ativado”.

Nota 5: DQOf mgC = DQOfinal de cada Q/pH, ou seja (DQOi (mgC) – DQOr (mgC)).

Nota 6: Absorvido no Carvão = qe (mg/mgC) = ((1000/1) * (DQOf mgC/5)).

Nota 7: 5 mg (peso do carvão dentro do cartucho).

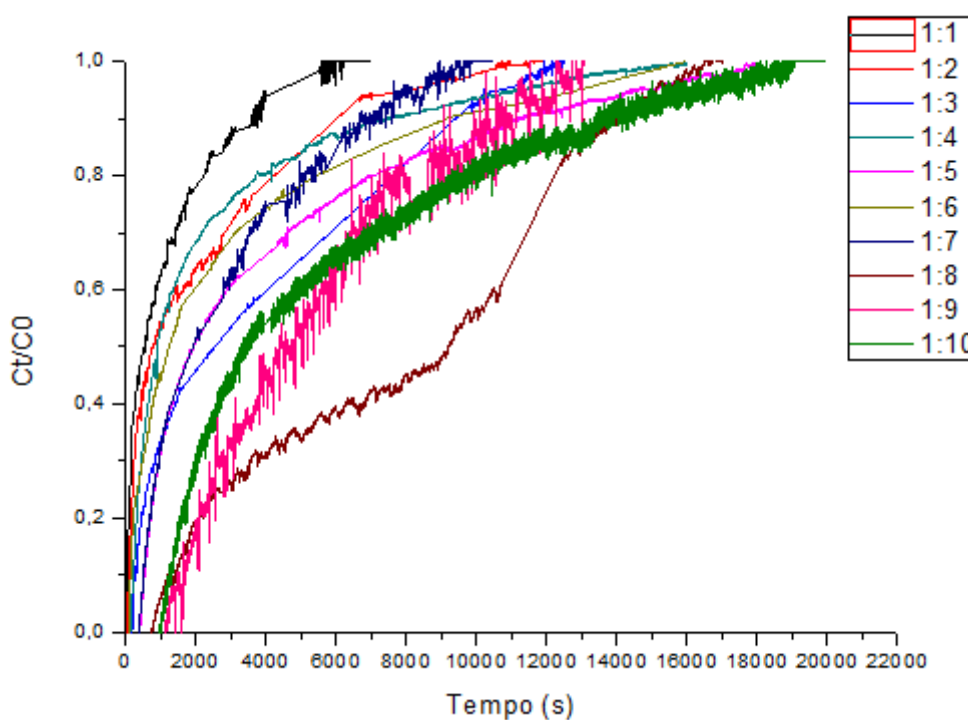
Nota-se na Tabela 8 que para cada valor de pH houve um comportamento quanto à eficiência do biocarvão em adsorver a DQO do efluente. Para o pH 1, 4 e 5,

a vazão de maior eficiência foi $0,8 \text{ mL min}^{-1}$. Já para o pH 2, foi $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e para o pH 3, $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Considerando, portanto, a maior eficiência obtida neste ensaio, adotou-se a vazão de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e o pH 2 para os ensaios subsequentes.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Figura 14 são ilustradas as isotermas de adsorção obtidas a partir das seguintes condições ótimas: temperatura ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), pH (2) e vazão ($0,6 \text{ mL min}^{-1}$). Variou-se apenas a concentração de 1:1 a 1:10 (diluição a partir do efluente coletado).

Figura 14 - Variação da concentração.



Na literatura, a maioria dos trabalhos utiliza as isotermas para caracterizar o mecanismo de adsorção utilizando, porém, moléculas modelo, ou seja, uma solução de efluente sintético ou mesmo real mas que contenha somente um composto em estudo. No presente trabalho a adsorção foi realizada com efluente de indústria de café, que contém uma variedade de compostos. Isso significa que o comportamento da adsorção é particular, tendo em vista a complexidade da sua composição. O intuito deste trabalho foi aplicar as isotermas de adsorção para explicar os mecanismos de adsorção deste efluente no biocarvão ativado.

Os processos de adsorção são frequentemente descritos por uma isoterma de adsorção. Para possibilitar os estudos das interações do sistema varia-se a concentração, mantendo-se a temperatura constante (LIU et al., 2009 e WANG et al., 2013 e FERREIRA, 2018). De acordo com a literatura existe um grande número de teorias sobre o processo de adsorção e para cada teoria existe uma equação matemática de possível linearização.

Os modelos matemáticos tentam prever a capacidade limite de adsorção, partindo sempre dos pressupostos de equilíbrio, de modo que a natureza geral de uma zona de transferência de massa seja determinada inteiramente pela isoterma de equilíbrio (SHAFEEYAN, DAUD e SHAMIRI, 2014). Geralmente os dados experimentais que embasam uma modelagem matemática são a concentração, faixa de vazões, pH e temperatura.

O coeficiente de correlação (R^2) define o quanto os dados experimentais estão ajustados ao modelo teórico (FOO e HAMEED, 2010). Desta forma no presente trabalho realizou-se um levantamento bibliográfico de modelos para isotermas, a fim de determinar melhor ajuste aos dados experimentais. A variação de temperatura altera o equilíbrio molecular, tornando as moléculas com energia maior (HWANG, 1994). Por isso, neste trabalho a temperatura foi fixa em 20°C, tendo em vista que não se objetivava inserir mais esta variável no estudo da adsorção do efluente ao biocarvão ativado. A faixa e o monitoramento constante da vazão estudada são importantes, pois a pressão axial ao longo do leito pode não ser constante (HWANG, 1994).

Na Tabela 9, estão expressas as nomenclaturas das isotermas, suas equações, a forma linearizada e o coeficiente de correlação.

Tabela 9 - Equações utilizadas para a representação dos mecanismos de adsorção em isotermas.

Isoterma	Equação	Equação linearizada	Gráfico
Langmuir	$q_{95} = \frac{q_{max} K_L C_0}{1 + K_L C_0}$	$\frac{C_0}{q_{95}} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_0}{q_{max}}$	$\frac{C_0}{q_{max}} vs C_0$
Freundlich	$q_{95} = K_F C_0^{1/n}$	$\log(q_{95}) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_0$	$\log q_{95} vs \log C_0$
Temkin	$q_{95} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_0$	$q_{95} = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_0$	$q_{95} vs \ln C_0$

Fonte: Própria autora, 2018.

O desempenho da coluna de fluxo na adsorção do efluente da indústria de café foi determinado em relação às concentrações relativas $\frac{C_t}{C_0}$ vs tempo(s), conforme recomendações de HWANG et al. (1994) e SOETAREDJO et al. (2013).

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicados e estão representados graficamente nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente.

Figura 15 - Isoterma de Langmuir.

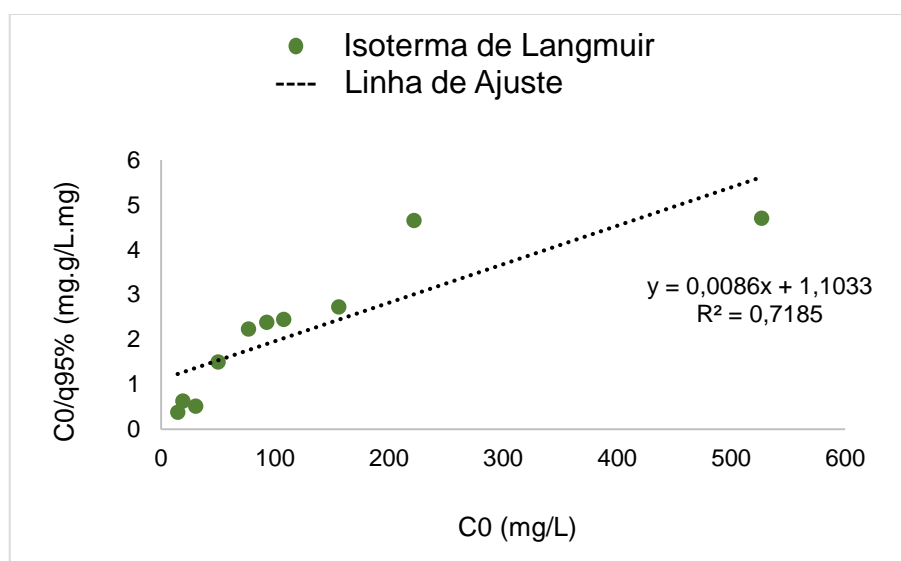


Figura 16 - Isoterma de Freundlich.

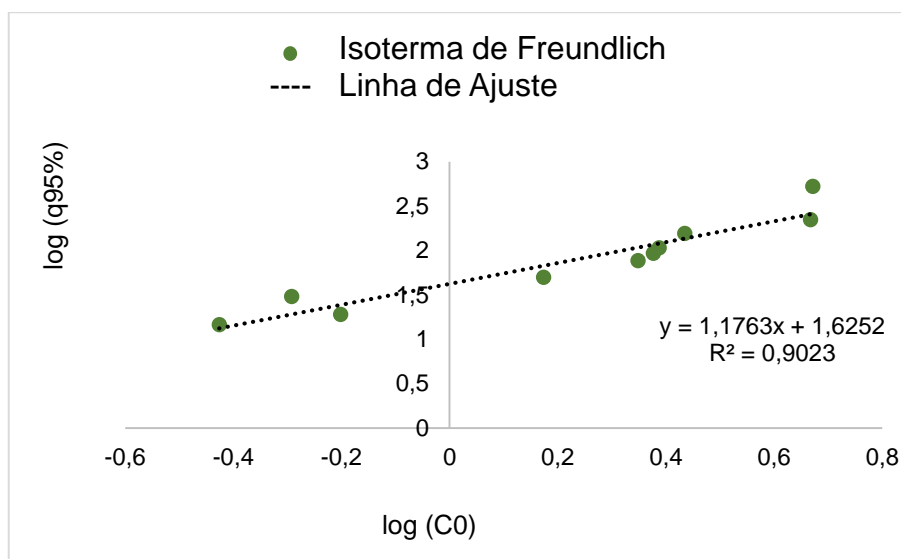
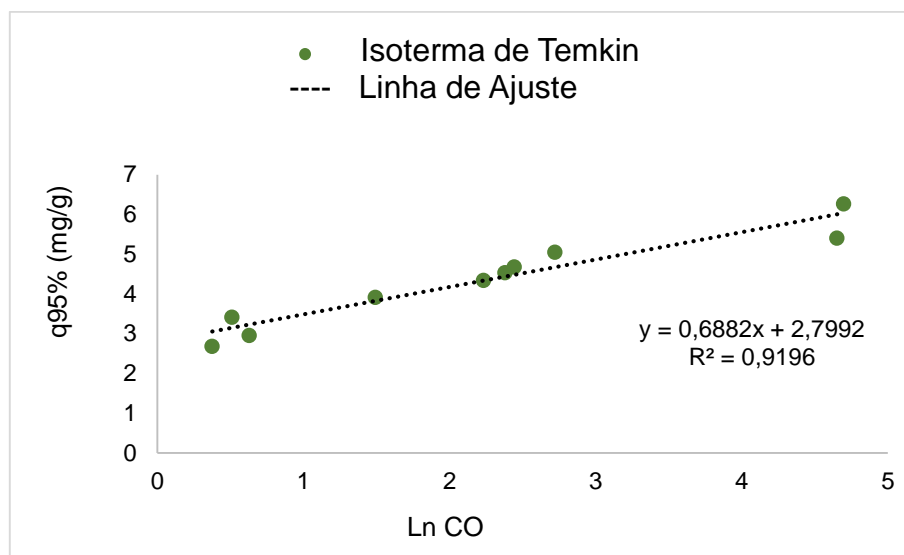


Figura 17 - Isoterma de Temkin.



Na Tabela 10 estão expressos os dados obtidos a partir das Figuras 15, 16 e 17, considerando a equação da reta ($y = a + bx$). Utilizou-se os valores de coeficiente linear e coeficiente angular para calcular a constante de cada modelo.

Alguns modelos não apresentaram ajuste satisfatório aos dados experimentais. Desta forma os valores de capacidade de adsorção ou constante podem ser discrepantes dos valores previstos (FERREIRA, 2018).

Tabela 10 – Parâmetros resultantes de cada modelo de Isoterma.

	a	b	KL (L mg ⁻¹)	qmax (mg g ⁻¹)	R ²
Langmuir	1,1033	0,0086	0,0078	116,2791	0,7185
	a	b	KF (mg g ⁻¹)	N (adimensional)	R ²
Freundlich	1,6252	1,1763	0,0237	0,8501	0,9023
	a	b	bT (J)	AT (L g ⁻¹)	R ²
Temkin	2,7992	0,6882	34,9114	33,7087	0,9196

Nota: a =Interação molecular entre o sítio e a molécula (adimensional); b =Sítio ativo onde a molécula vai ser acomodada (adimensional); q_{max} =Capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_F =Constante de Freundlich (mg g⁻¹); N =Coeficiente de heterogeneidade de Freundlich (adimensional); b_T =Calor de adsorção (J); A_T =Constante de equilíbrio de ligação (L g⁻¹);

De acordo com as Figuras 15, 16 e 17 e Tabela 10 pode-se afirmar que a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais é a Temkin, com $R^2=0,9196$ e a de Freundlich, com $R^2=0,9023$.

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas entre adsorvato-adsorvato e sugere que, devido a essas interações, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuem linearmente com a cobertura da superfície do material adsorvente (FERREIRA, 2018).

Ferreira (2018) estudou diversas modelagens de remoção de azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo e obteve resultados semelhantes ao presente trabalho, sendo Temkin o modelo que melhor se aplicou aos resultados quando comparado a Freundlich.

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, ao passo que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, que se faz diferente da equação de Langmuir (ALLEONI et al., 1998).

Alguns estudos indicam o modelo de Freundlich como o mais adequado para modelar os dados obtidos na adsorção de biocarvões ativado. Gautam et al. (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de biocarvão produzido a partir de plantas daninhas para a remoção de tartrazina, pigmento sintético pertencente ao grupo funcional dos azo-compostos, e que proporciona a cor amarelo-limão se utilizada como corante alimentar. Os dados foram melhores ajustados ao modelo de Freundlich, que indica heterogeneidade do adsorvente.

O modelo de Freundlich, entretanto, não fornece um limite de capacidade de adsorção, pois com o aumento da quantidade adsorvida, a concentração irá aumentar infinitamente para esse modelo. Isso limita a sua aplicação para concentrações abaixo

da saturação onde fenômenos de adsorção não são mais significativos (AWOYEMI, 2011).

Linhares et al. (2008), aplicando o modelo de Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros, obtiveram, com esse método, uma maior aproximação com os dados obtidos experimentalmente. Coutrin et al. (2008), estudando biocarvões ativados obtidos de raízes de *Vetiver (Vetiveria zizanioides)* e bagaço de cana para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluente e obtiveram valores de remoção que melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich. Nesta mesma proposta, para Park et al. (2016), os dados de adsorção de biocarvão obtidos a partir de palha de gergelim para remoção de metais pesados apresentaram bom ajuste ao modelo de Freundlich.

A equação de Langmuir foi inicialmente proposta para descrever a adsorção de gases por sólidos, que se baseia em três suposições: a superfície de adsorção é homogênea e não depende da extensão e formato da superfície; a adsorção ocorre em sítios específicos, que não possui interação com as moléculas do soluto; a adsorção é maior quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (FERREIRA, 2018).

Dotto et al. (2011) trabalharam remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado e aplicaram os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Em seu estudo o modelo que melhor se ajustou aos dados foi Langmuir, seguido de Temkin e o modelo que pior se ajustou aos seus dados foi Freundlich.

Ferreira et al. (2017) avaliaram adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado a partir de casca de côco e aplicaram os modelos de Langmuir. Os autores concluíram que ambas as isotermas descreveram bem o processo de adsorção.

5.4 REMOÇÃO DE DQO, CLORETO, pH E COR

Após o tratamento do efluente com o biocarvão ativado foram realizadas análises de DQO, Cloreto e Cor, de modo a quantificar a eficiência do tratamento (Tabela 11).

Tabela 11 – Análise final de Demanda Química de Oxigênio (DQO), cloreto, pH e cor do efluente coletado e tratado.

Amostra	Diluição	pH	Q (mL min ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Cor mg L ⁻¹ PtCo (ou uH)
BR	Bruta	8,07	-	289,57	1353,88	568
T1.4			0,4	62,18	163,37	68
T1.5			0,5	68,19	168,39	105
T1.6	1:3	1	0,6	77,20	175,93	90
T1.7			0,7	72,48	173,42	83
T1.8			0,8	63,90	244,69	82
T2.4			0,4	81,92	191,01	95
T2.5			0,5	77,63	188,50	106
T2.6	1:3	2	0,6	110,66	194,37	100
T2.7			0,7	65,62	192,69	95
T2.8			0,8	70,76	202,74	101
T3.4			0,4	76,77	180,96	168
T3.5			0,5	69,91	193,53	165
T3.6	1:3	3	0,6	113,67	189,34	169
T3.7			0,7	88,78	193,53	167
T3.8			0,8	93,93	199,39	170
T4.4			0,4	88,78	198,55	130
T4.5			0,5	57,03	201,07	144
T4.6	1:3	4	0,6	65,62	193,53	138
T4.7			0,7	98,22	201,07	145
T4.8			0,8	72,48	201,07	139
T5.4			0,4	69,05	196,04	167
T5.5			0,5	61,32	196,04	172
T5.6	1:3	5	0,6	75,91	196,04	178
T5.7			0,7	68,19	196,04	184
T5.8			0,8	66,47	201,07	178

Nota 1: BR – Efluente Coletado.

Nota 2: Nomenclatura da Amostra - T (tratamento); 1º número (refere-se ao pH); 2º número (refere-se à vazão) para cada Tratamento.

Fonte: Própria autora, 2018.

É possível observar a partir da Tabela 11 o êxito do tratamento realizado com biocarvão ativado testado, para os parâmetros de DQO, Cloreto e Cor, visto que as reduções foram superiores a 50% em todos os tratamentos.

Quanto à remoção da DQO destaca-se o tratamento com pH 3 e vazão 0,6 mL min⁻¹ que apresentou a menor eficiência com 60% de remoção e o tratamento com pH 4 e vazão 0,5 mL min⁻¹ que apresentou 80% redução sendo o de maior eficiência.

De acordo com a Resolução CONAMA 357 de Março de 2005, para o parâmetro cor não há um limite para lançamento de efluente de indústria, dado que cada indústria apresenta uma realidade, ou seja, o efluente pode conter diversos pigmentos e conter substâncias orgânicas/inorgânicas (CONAMA, 2005). A resolução define apenas que para corpo receptor enquadrado na Classe II, não é permitido presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis via coagulação, sedimentação e filtração (tratamentos convencionais), contudo o efluente não pode conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as iniciais (enquadramento) (MMA, 2011).

Na Tabela 11 também é possível observar a boa eficiência que o tratamento proporcionou ao parâmetro Cor, tendo redução mínima de aproximadamente 32% para o tratamento com pH 5 e vazão 0,7 mL min⁻¹ e redução máxima de aproximadamente 88% para o tratamento com pH 1 e vazão 0,4 mL min⁻¹.

Segundo o Ministério da Saúde, Portaria nº 1.469 de 29 de dezembro de 2000, para cloreto o valor máximo permitido em águas de abastecimento, é 250 mg de Cl⁻ L⁻¹ (valores acima pode ter efeito laxativo). Na Tabela 11 nota-se a presença de valores de Cloreto inferiores a 250 mg L⁻¹ em todos os tratamentos, valor este que quando comparado ao inicial demonstra redução mínima de aproximadamente 81% para o tratamento com pH 1 e vazão 0,8 mL min⁻¹ e máxima de aproximadamente 87% para o tratamento com pH 1 e vazão 0,4 mL min⁻¹. Este resultado é de suma importância dependendo do tipo de reúso previsto para esta água na indústria, tendo em vista a possibilidade de desgaste de maquinários.

De acordo com Sperling (2001) o excesso de cloreto no corpo hídrico não influencia negativamente apenas aos seres humanos, mas também ao ecossistema aquático, provocando alterações na pressão osmótica em células de microrganismos, dando maior importância a estudos que avaliam a redução de descarte deste mineral na natureza.

Avaliando cada valor da Tabela 11 quanto ao parâmetro cloreto, pode-se afirmar que o tratamento com o biocarvão ativado testado foi eficiente ao ponto de apresentar resultados dentro dos estabelecidos para posterior distribuição em rede de

abastecimento para o parâmetro cloreto, haja vista que todos os tratamentos ficaram dentro do limite máximo permitido pelo Ministério da Saúde (250 mg de $\text{Cl}^- \text{L}^{-1}$).

O tratamento de efluente de indústria de café via biocarvão ativado a partir de borra de café é inédito, mas existem trabalhos que utilizaram biocarvão ativado a partir de resíduos diversos como forma de tratamento de águas residuárias e poluentes. Malik (2004) utilizou serragem como matéria prima na produção de biocarvão ativado e obteve sucesso na remoção de corantes em efluentes de indústria têxtil. Sua adsorção foi dependente do tempo de contato, da dose de adsorvente e do pH. Para seu estudo Malik (2004) encontrou um valor de pH ideal para adsorção igual ou menor que 3.

Ramos et al. (2009) trabalharam com biocarvão ativado a partir da fração de defeito de café (grãos imperfeitos encontrados no café) estudaram o seu potencial de remoção de compostos orgânicos em água, o biocarvão ativado posterior ao estudo apresentou pequena área superficial quando comparada com os apresentados na literatura, contudo, houve capacidade máxima de adsorção para corantes, sendo semelhante ao biocarvão ativado comercial. Zhang et al. (2013) trabalharam adsorção de biocarvão ativado derivados de dejetos suínos e apontaram que a adsorção de poluentes é eficiente quando tratada com biocarvões ativados orgânicos pois áreas superficiais e volumes de poro de material carbonáceo proporcionam à adsorção dos contaminantes orgânicos, devido ao enchimento dos poros.

Pawlowsky (2002) avaliou quatro processos de tratamento de água de efluente de indústria de café, que era tratado por uma estação de tratamento formada por processo de lodo ativado com aeração prolongada e clarificação usando flotação. O reúso acontecia internamente no resfriamento das caldeiras, condensadores, refrigeração (geral), lavagens (geral) e irrigação. Dado este procedimento, foram aplicados processos de adsorção com biocarvão ativado comercial, separação por membranas, coagulação/floculação com polieletrólitos e oxidação com ozônio para comparação do melhor desempenho. Os tratamentos foram realizados com base no efluente inicial de pH 5,3; $T^{\circ}\text{C}$ 22,5 (exceto para nanofiltração que ocorreu em temperatura de 50°C), cor de 127,50 uH e DQO de $104,5 \text{ mg L}^{-1}$. Para adsorção com biocarvão ativado comercial as respostas foram pH 6,8; 23 uH e DQO 36 mg L^{-1} , para nanofiltração foram pH 5,6; cor 23 uH e DQO 38 mg L^{-1} , para coagulação/filtração foram pH 7; cor 70 uH e DQO 120 mg L^{-1} , e para oxidação foram pH 3,8; cor 160 uH e

DQO 100 mg L⁻¹, mostrando que o tratamento com biocarvão ativado comercial foi o mais eficiente para o tratamento de efluente de indústria de café.

6. CONCLUSÕES

Conclui-se que a adsorção em fluxo de compostos orgânicos presentes no efluente da indústria de café tratado foi mais eficiente, quanto à remoção de DQO, quando a vazão ótima para a adsorção foi de $Q = 0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e o pH 2.

O modelo matemático que melhor se aplicou aos resultados do processo de adsorção em biocarvão ativado foi Temkin com $R^2 = 0,9196$, seguido de Freundlich, com $R^2 = 0,9023$.

O biocarvão ativado utilizado foi eficiente quanto à remoção de cor (mínimo de 32% e máximo de 88%), DQO (mínimo de 60% e máximo de 80%) e cloreto (mínimo de 81% e máximo de 87%), validando a possibilidade do reúso interno desta água após o tratamento.

Com isso, ressalta-se a viabilidade técnica do processo de tratamento de efluentes da indústria de café via adsorção a partir de biocarvão ativado produzido com resíduo da própria indústria de café, consolidando conceitos de sustentabilidade e ecoeficiência aos processos ambientais da empresa, pois a matéria prima do biocarvão do presente trabalho é a borra de café, resíduo que seria descartado. Portanto, esta destinação seria correta e mais nobre para este resíduo, agregando valor ao seu beneficiamento dentro da empresa.

7. REFERÊNCIAS

ABIC (Associação Brasileira da Indústria do Café). **Produção Agrícola**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#2810>>. Acesso em 10 out. 2018.

ADINAVEEN, T.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 19, 1470–1476, 2013.

AGUDO, E.G. **Curso “Fundamentos Químicos do Saneamento”**. Universidade Mackenzie, 1988.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p.298-303, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.003>

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. SCI. AGRIC., Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 209f. Tese de Doutorado - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 1193 p., 1998.

ANDRADE, C. A. de; BIBAR, M. P. S.; COSCIONE, A. R.; PIRES, A. M. M.; SOARES, A. G. **Mineralização e efeitos de biocarvão de cama de frangosobre a capacidade de troca catiônica do solo**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 5, n. 50, maio 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2015000500407&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 17 nov. 2018.

ANDRIOT, I.; QUÉRÉ, J. L. L.; GUICHARD, E. **Interactions between coffee melanoidins and flavour compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity**. Food Chemistry 85, 289–294, 2004.

AOUADA, F. A.; PAN, Z.; CHIOU, B. S.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. **Emprego de isotermas de Langmuir e Freundlich do processo de adsorção de paraquat por hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose**. Anais do V Workshop da rede de

nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2009 – São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 /UV. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 29, n. 1, p.11-14, jan. 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13.969: Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação**. Rio de Janeiro, 1997.

ATKINS, P; PAULA, J. **Físico-química**. 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2012. vol. 2.

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.

BALDIKOVA, E.; SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. **Organic dyes removal using magnetically modified rye straw**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 380, 181–185, 2015.

BALI, U. et al. **Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/ H₂O₂/ Fe²⁺**. A comparative study. Journal of Hazardous Materials, v. 114, n. 1-3, p. 159-166, 2004.

BARRETO, M. S.; MARVILA, B. L.; SCHROEDER, P.; ROMEIRO, G. A.; NASCIMENTO, B. P.; FIGUEIREDO, M. K. K. **Utilização do bio-carvão de pirólise da borra do café. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**. Goiânia, 2016.

BASSETTO, P.; SANTO, R. S. do E. Processo produtivo do café torrado e moído. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL. **Processo produtivo do café torrado e moído**. 2016. p. 8. Disponível em: <http://www.fecilcam.br/anais/x_eepa/data/uploads/11-agroindustria/11-01.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2018.

BASTOS, A. de C. **Adsorção dos Íons Cobre, Cobalto e Níquel na Superfície Organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) Sílica Gel, ATDSG ”**. 2012. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Química dos Materiais, Faculdade de Engenharia - Unesp, Ilha Solteira – SP. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/97884/bastos_ac_me_ilhasequence=1>. Acesso em: 17 nov. 2018.

BERNARDINO, C. A. R. **Obtenção do carvão de pirólise a partir da torta de filtro proveniente de usinas sucroalcooleiras**. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

BHATTACHARYA, A. K.; NAIYA, T. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. **Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions**

using different low-cost adsorbents. Chemical Engineering Journal 137, 529–541, 2008.

BIBAR, M. P. S. **Potencial agrícola de biocarvões provenientes de biomassas alternativas.** 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico, Campinas, SP, 2014. Disponível em: <[http://www.iac.sp.gov.br/areadoinstituto/posgraduacao/dissertacoes/MARIA Paula Silveira Bibar.pdf](http://www.iac.sp.gov.br/areadoinstituto/posgraduacao/dissertacoes/MARIA%20Paula%20Silveira%20Bibar.pdf)>. Acesso em: 12 nov. 2017.

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

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel.** 2015. 57 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2015.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 1.469 de 29 de dezembro de 2000. **Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano.** Brasília: SVS, 2000.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. da; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, C.; OLIVEIRA, L. C. A de. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, Vol. 31, No. 5, 10481052, 2008.

CAMPOS, C. M. M.; PRADO, M. A.; PEREIRA, E. L. **Caracterização físico-química, bioquímica e energética da água residuária do café processado por via úmida.** **Biosci. J.**, Uberlândia, v. 26, n. 4, p. 514-524, July/Aug., 2010.

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) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. **Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1561-1565, 2009.

CHIRON, N. **Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models.** *Water Research*, v. 37, p. 3079-3086, 2003.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. **Journal of Hazardous Materials.** Issue 1–3, v.177, p.1006-1012, 2010.

COBRA, R. L.; XAVIER, B. M. **Uso do biocarvão no tratamento de efluentes em sistema de fertirrigação: aumento da tolerância do capim vetiver.** In:

CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS, Poços de Caldas - Minas Gerais: Doutorando em Engenharia Agrícola, 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Acompanhamento da Safra Brasileira – Café** (Safra de Dez/2015). Disponível em: <<http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/levantamento/2015-Levantamento-de-safra-4.pdf>>. Acesso em 12 jun. 2018.

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS – CNRH. **Resolução nº. 54, de 28 de novembro de 2005**. Estabelece critérios gerais para reúso de água potável. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/legislacao/resolucoes/cnrh/54_2005_criterios_gerais_uso_agua.pdf>. Acesso em: 8 jun. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2005). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 22 maio 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2011). Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 13 jun 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 22 mar. 2018.

CUI, X.; HAO, H.; ZHANG, C.; HE, Z.; YANG, X. **Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars**. *Science of the Total Environment* 539, 566–575, 2015.

CUNHA, C. C. da. **Remoção biológica de matéria carbonácea, nitrogenada e fosforada, utilizando biocarvão como meio suporte em reator anaeróbio-aeróbio**. 2015. 80 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4975>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. ed. New York: Cambridge University, 580 p., 1997.

DALVAND, A.; NABIZADEH, R.; GANJALI, M. R.; KHOABI, M.; NAZMARA, S.; MAHVI, A. H. **Modeling of Reactive Blue 19 azo dye removal from colored textile wastewater using L-arginine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles: Optimization, reusability, kinetic and equilibrium studies**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 404, 179–189, 2016.

DEVI, R.; SINGH, V.; KUMAR, A. **COD and BOD reduction from coffee processing wastewater using Avacado peel carbon**. *Bioresource Technology* 99, 1853–1860, 2008.

DIAS, C. M. da F. **Estudos de adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (biochar)**. 2014. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014. Disponível em: <[https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/27290/1/Tese Mestrado Carlos Dias.pdf](https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/27290/1/Tese%20Mestrado%20Carlos%20Dias.pdf)>. Acesso em: 10 nov. 2018.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.5, n.2, p.229-234, 2001. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/39ra/cdrom/resumos/T0576-1.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto Spirulinaplantensisnanoparticles**. *Biochemical Engineering Journal*, v. 68, p. 85-90, 2012.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. de A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Quimica Nova*, Rio Grande, v. 34, n. 7, p.1193-1199, 5 maio 2011. Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/Vol34No7_1193_16-AR10869.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2018.

FAN, L.; SOCCOL, C. Shiitake Bag Cultivayion. Parte I Shiitake. **Coffee Residues**. *Mushroom Grower's Handbook*. Mushroom World All 2,92 – 94, 2005.

FANGMEIER, M.; GENNARI, A.; REISDORFER, G. **Fósforo em efluente final: uso de filtro de carvão ativado, areia e brita**. 2016. Disponível em: <<https://www.milkpoint.com.br/industria/radar-tecnico/higiene-industrial/fosforo-em-efluente-final-uso-de-filtro-de-carvao-ativado-areia-e-brita-100990n.aspx>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO – FIRJAN. **Manual de Conservação e Reúso de Água na Indústria**. Rio de Janeiro: DIM, 2006.

FERREIRA, A. D. **Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas de plantas de alface (*Lactuca sativa L.*)**. Tese (Mestrado) - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2011.

FERREIRA, G. W. **Modelagem da remoção de azul de metileno por carvão ativado de borra de café em micro coluna de leito fixo**. 77 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

FONSECA, C. M. da D. Estudos de adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (BIOCHAR). 2014. Disponível em: <<https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/27290/1/Tese%20Mestrado%20Carlos%200Dias.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 156, n. 1, p.2-10, 1 jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FORNARI, M. M. T. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume**. Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2007. 94 p. Dissertação (Mestrado).

FRASSON, A. C. **Escolha de alternativa tecnológica para tratamento e destino final de lodo gerado no tratamento de efluentes líquidos de agroindústrias com base no método AHP**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2011.

FRASSON, A. C. **Escolha de alternativa tecnológica para tratamento e destino final de lodo gerado no tratamento de efluentes líquidos de agroindústrias com base no método AHP**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento). Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2011.

FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M. da; FOELKEL, C. E. B. Contribuição ao estudo de efluentes de indústrias de celulose e papel. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 6, n. 1, p.129-136, nov. 1996.

GARBA, Z. N.; RAHIM, A. A. **Evaluation of optimal activated carbon from an agricultural waste for the removal of para-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol**. *Process Safety and Environmental Protection* 102, 54–63, 2016.

GAUTAM, P. K.; GAUTAM, R. K.; BANERJEE, S.; LOFRANO, G.; SANROMAN, M. A.; CHATTOPADHYAYA, C.; PANDEY, J. D. Preparation of activated carbon from Alligator weed (*Alternanthera philoxeroides*) and its application for tartrazine removal: Isotherm, kinetics and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3, 2560–2568, 2015.

GEA (Engineering for a Better World). **Tratamento de efluentes na produção de café instantâneo: econômico e eficiente com Decanteres GEA**. Disponível em: <http://www.gea.com/pt/applications/utilities/environment/treatment-industrial-effluent_coffee-processing.jsp>. Acesso em 12 jun. 2018.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. 2007. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Pr, 2007. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH24/Luciano-Guelfi_PRH24_UFPR_G.pdf>. Acesso em: 6 nov. 2018.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 809-814, 2007.

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*, Amsterdam, v. 152, n. 1, p. 259-262, 2008.

HO, Y. S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *Journal of Hazardous Materials B*. v.316, p.681-689, 2006.

HWANG, K. S.; LEE, W.K. 1994. **The Adsorption and Desorption Breakthrough Behavior of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Activated Carbon.** Effect of Total Pressure and Pressure-Dependent Mass Transfer Coefficients. *Sep. Sci. Technol.* 29, 1857-1891.

INGLEZAKIS, V. J.; GRIGOROPOULOU, H. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 112, n. 1-2, p.37-43, ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.052>.

IOC (Organização Internacional de Café). **Botânica.** Disponível em: http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp. Acesso em 01 jun. 2018.

IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada). **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas.** Disponível em: http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf. Acesso em 14 jun. 2018.

IVETIC, D.; SRDIC, V.; ANTOV, M. Immobilization of β -glucosidase onto mesoporous silica support: Physical adsorption and covalent binding of enzyme. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, [s.i.], v. 79, n. 5, p.533-543, 2014. National Library of Serbia.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; HWANG, M. J.; KIM, K.; AHN, K. H. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg–Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl₂ as electrolyte. **Bioresource Technology** 198, 603–610, 2015.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology** 99, 6809–6816, 2008b.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALLE, J. O. del; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal** 144, 42–50, 2008a.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** Tese (mestrado) - Programa de PósGraduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2004.

- KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Tese (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- KAUR, K.; MOR, S.; RAVINDRA, K. Removal of chemical oxygen demand from landfill leachate using cow-dung ash as a low-cost adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science** 469, 338–343, 2016.
- KEBEDE, Y. K.; KEBEDE, T.; ASSEFA, F.; AMSALU, A. Environmental impact of coffee processing effluent on the ecological integrity of rivers found in Gomma woreda of Jimma zone, Ethiopia. **Ecohydrology for water ecosystems and society in Ethiopia**, Vol. 10 No. 2-4, 259-270, 2010.
- KLEIN, C.; KLEIN, V, A. Estratégias para potencializar a retenção e disponibilidade de água no solo. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 19, n. 1, p. 21-29, 2015. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/14990/pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.
- KOŁODYNSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; HUBICKI, Z. **Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal**. **Chemical Engineering Journal**, v.197, p.295–305, 2012.
- KONDO, M. M.; MORAES, R. G. M.; ANDRADE, S. J. de; SILVA, M. R. A. da. Processos fenton e foto-fenton no tratamento de águas residuárias dos frutos do cafeeiro. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 506 - 515, out./dez. 2014.
- KULANDAIVELU, V.; BHAT, R. Changes in the physico-chemical and biological quality attributes of soil following amendment with untreated coffee processing wastewater. **European Journal of Soil Biology** 50, 39-43, 2012.
- KULANDAIVELU, V.; BHAT, R. Changes in the physico-chemical and biological quality attributes of soil following amendment with untreated coffee processing wastewater. **European Journal of Soil Biology** 50, 39-43, 2012.
- KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. C. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal** 189–190, 148–159, 2012.
- LABEGALINI, A. **Obtenção de Biochar a partir da pirólise rápida da torta de Pinhão Manso: uso como adsorvente e suporte**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2013.
- LEDAKOWICZ, S. et al. Kinetics of the Decolorization by Fenton's Reagent. **Ozone-Science & Engineering**, v. 22, n. 2, p. 195-205, 2000.

LEGNER, C. Reúso de água e Seus Benefícios Para A Indústria e Meio. **Revista Tae**. 05 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/5790-noticias>>. Acesso em: 8 nov. 2018.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5(7): 381-387, 2007. LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds.). **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**. Earth scan, London & Sterling, VA. 4 16p. 2009.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; LANHEZ, R.; SANTOS, E. A. dos. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LIU, Z.; ZHANG, F. S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 933–939, 2009.

LOPES, R. A. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE, 2014.

LUCIDO, G. L. A.; BILA, D. M. **Legislação ambiental brasileira para avaliação de cor em efluentes industriais**. 2010. Disponível em: <<http://iwra.org/congress/resource/PAP00-6071.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials** B113, 81–88, 2004.

MALVESTIO, A. C. **Estudo da adsorção de ácidos graxos voláteis através de troca iônica em ensaios em batelada e coluna de leito fixo**. (Monografia). Escola de Engenharia de São Carlos - Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 71 p.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. Reúso de água. Editora Manole Ltda, 2003. MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Culturas: Café**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>. Acesso em 19 jun. 2018.

MATOS, A. T. de; LOMONACO, P. A. V. **Aeration system efficiency of the cascades in the coffee wastewater treatment**. jan. 2014.

MATOS, A. T. **Tratamento e Destinação Final dos Resíduos Gerados no Beneficiamento do Fruto do Cafeeiro**: In: ZAMBOLIN, L., Produção Integrada de Café Viçosa: UFV: DFP, 710, 648 a 695, 2003.

MELO, A. C. de P. **Utilização de água residuária do processo póscolheita do café na produção de mudas de cafeeiro**. 2009. 48 f. Dissertação 85 (Mestrado em

Engenharia Agrônoma) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005: Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. p. 58-63. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2018.

MORALES, M. M. **Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado.** Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônoma, Botucatu, 2010.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORUZZI, R. B. Reúso de água no contexto da gestão de recursos hídricos: impacto, tecnologias e desafios. **Olam – Ciência & Tecnologia**, Rio Claro / Sp, v. 8, n. 3, p.1-271, 7 dez. 2008.

MOURA, R. A. **O estudo de adsorção dos corantes azul royal tiafix e preto tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente.** 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MURTHY, K. V. N.; D'SA, A.; KAPUR, G. **An effluent treatment-cum-electricity generation option at coffee estates: is it financially feasible.** Draft version. International Energy Initiative, Bangalore, 2004.

NASCIMENTO, M. S. **Comparação de coagulantes utilizados no tratamento de efluentes de uma indústria de café solúvel por meio da avaliação do ciclo de vida simplificada.** 2014. 98 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenheiro Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Londrina, 2014.

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 Gestão e Tecnologia Ambiental). Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, 2012.

NOGUEIRA, C. C. K.; KORT-KAMP, F. M.; SCHOROEDER, P. PEREIRA, N. B.; ALVES, R. G. **Aplicação do bio-carvão, obtido a partir da pirólise da borra de café, como um adsorvente de corantes.** In: 57^o Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado - Rs. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos_aceitos_detalhes,11640.html>. Acesso em: 4 nov. 2018.

NOVITA, E. **Biodegradability simulation of coffee wastewater using instant coffee**. Agriculture and Agricultural Science Procedia 9, 217 – 229, 2016.

PALEARI, T. H. **Coagulantes naturais e coagulante químico para o tratamento de efluente de indústria de café solúvel**. 2014. 116 p. Trabalho de Graduação. (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

PARK, J. H.; OK, Y. S.; KIM, S. H.; CHO, J. S.; HEO, J. S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D. C. **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions**. Chemosphere 142, 77–83, 2016.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**. 2001. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PAWLOWSKY, U. **Comparação de tecnologias para reciclagem de águas residuárias tratadas em indústria de café**. Gestão Ambiental, nº 21 – Agosto/Setembro de 2002.

PIVELI, R.P. **“Qualidade da Água”**. Curso de Especialização em Engenharia em Saúde Pública e Ambiental da Fac. Saúde Pública – USP, 1996.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA. **Cloretos**: Portal Tratamento de Água. 2008. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/parametros-analiticos/>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

POVINELLI, J. **Curso “Técnicas Experimentais em Saneamento Ambiental”**. Escola de Engenharia de São Carlos, 1979.

QUIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. **Recent advances in utilization of biochar**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 42, p.1055–1064, 2014.

RAHIM, A. A.; GARBA, Z. N. **Efficient adsorption of 4-Chloroguaiacol from aqueous solution using optimal activated carbon: Equilibrium isotherms and kinetics modeling**. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 2015.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2008.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.de; GONÇALVES, M. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café**. **Química Nova**, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009.

RAO, K. C. L. N.; ASHUTOSH, K. K. **Colour removal from a dyestuff industry effluent using activated carbon.** Indian Journal of Chemical Technology. Vol. 1, January, pp. 13-19, 1994.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. Unit operations and processes in environmental engineering. 2ª Edição. **Boston: PWS Publishing Company**, 1995.

REZENDE, E. I. P.; ANGELO, L. C.; SANTOS, S. S. dos; MANGRICH, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. **Rev. Virtual Quim.**, 3 (5), 426-433, 2011.

RIBEIRO, N. U. F. **Estudo do uso de biochar no tratamento de esgoto sanitário.** 2016. 40 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, Campo Mourão, 2016. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5071/1/CM_COEAM_2016_1_16.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2018.

ROBAZZI, W. S. **Determinação de equação de estado para monocamadas de langmuir.** 2002. p. 110. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Determinação_de_equação_de_estado_p_a.html?id=dP2BHAAACAAJ&redir_esc=y&hl=pt-BR>. Acesso em: 16 nov. 2018.

RODRIGUES, J. C.; RODRIGUES, V. F. A.; NUNES, V. de J. **Diagnóstico ambiental sobre lançamento de cloreto proveniente de uma estação de tratamento de efluentes (ETE).** In: IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Salvador. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. Bahia: Ibeas, 2013. p. 1 - 10. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2013/XI-038.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

ROSA, S. da. **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente.** Tese (doutorado) – UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ROSSMANN, M.; MATOS, A. T.; ABREU, E. C.; SILVA, F. F.; BORGES, A. C. Performance of constructed wetlands in the treatment of aerated coffee processing wastewater: Removal of nutrients and phenolic compounds. **Ecological Engineering** 49, 264– 269, 2012.

RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R.; YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi.** V. 19, nº 8, 2015. Disponível em: <<http://www.agriambi.com.br/revista/v19n08/v19n08a15.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption process.** John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

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**, 253, 8554–8559, 2007.

SATORI, H.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent using zinc oxide particles: The role of dissolved oxygen in degradation of colored compounds. **Journal of Environmental Management** 139, 172-179, 2014.

SCHIMITT, D. M. F. **Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/floculação/adsorção/ultrafiltração utilizando a semente de moringa oleífera como coagulante**. Toledo. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011, 52 p. Dissertação (Mestrado).

SELVAMURUGAN, M.; DORAISAMY, P.; MAHESWARI, M., NANDAKUMAR, N. B. **High rate anaerobic treatment of coffee processing wastewater using upflow anaerobic hybrid reactor**. Iranian Journal Environmental Health Science and Engineering, Tehran, v.7, p.129-136, 2010.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 92, n. 5, p.961-988, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.018>.

SILVA, A. M.; CORDEIRO, F. C. M.; CUNHA, E. C.; LEÃO, V. A. Fixed-Bed and Stirred-Tank Studies of Manganese Sorption by Calcite Limestone. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Issue 38, v.51, p.12421-12429, 2012.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105181/Ariane_Torquato_da_Silva.pdf?sequence=1>. Acesso em: 6 nov. 2018.

SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; D'ANTONINO, L.; QUEIROZ, M. E. L. R.; LIMA, C. F.; & FREITAS, F. C. L. (2012). Sorção e dessorção do ametryn em Latossolos brasileiros Sorption and desorption of ametryn in Brazilian Latosols. **Planta Daninha**, v. 30, n. 3, p. 633-640, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582012000300020>. Acesso em: 6 nov. 2018.

SILVA, V. R.; DE CASTRO VASQUEZ, E.; DE ANDRADE, E. F.; MANTOVANI, D.; & MAFRA, L. I. (2012). Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo Fenton para a remoção de corantes de efluentes da indústria têxtil. **Revista Tecnológica**, v. 20, n. 1, p. 55-62, 2012. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/RevTecnol/article/viewFile/12334/9506>>. Acesso em: 6 nov. 2018.

SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; LU KI, O. ISMADJI, S. Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system. **Chemical Engineering Journal**, Indonesia, p.137-148, nov. 2013. Disponível em:

<http://www.academia.edu/2339599/Incorporation_of_selectivity_factor_in_modeling_multicomponent_adsorption_isotherms_for_metal-biomass_system>. Acesso em: 17 nov. 2018.

STYLIANOU, M. A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 143, n. 1-2, p.575-581, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.096>.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. **Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous Solutions**. Chemosphere, 2015.

TOKUMURA, M.; OHTA, A.; ZNAD, T.H.; KAWASE, Y. UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reaction. **Water Res.** 40, 3775-3784, 2006.

TOKUMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: effect of solar light dose on decolorization kinetics. **Water Res.** 42, 4665-4673, 2008.

TONG, H.; HU, M.; LI, F. B.; LIU, C. S.; CHEN, M. J. Biochar enhances the microbial and chemical transformation of pentachlorophenol in paddy soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v.70, p.142-150, 2014.

TREVINO-CORDERO, H.; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of **Prunus domestica and Jacaranda mimosifolia for the removal of heavy metals and dyes from water**. Industrial Crops and Products, 315–323, 2013.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VAZ, L. G. DE L. **Processos de coagulação/Floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado).

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. D.; NASCIMENTO, R. F. D.; RAULINO, G. S. C.; & MELO, D. D. Q. (2014). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza. 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 8 nov. 2018.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. F. **Lodo de esgotos: características e produção.** In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Org.) **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG; Curitiba: SANEPAR, 484 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6). cap. 2, p. 17-67. 2001.

WANG, H.; GAO, B.; WANG, S.; FANG, J.; XUE, Y.; YANG, K. **Removal of Pb (II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood.** *Bioresource Technology* 197, 356–362, 2015.
wastewater in constructed wetlands. *Journal of Environmental Management* 128, 912-919, 2013.

WEBLER, A. D. Tratamento de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processos combinados. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

WERNECK, F. S.; TEODORO, K. **As vantagens da água de reúso.** 22 out. 2014. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2014/10/22/as-vantagens-da-agua-de-reuso-artigo-de-sergio-werneck-filho/>>. Acesso em: 8 nov. 2018.

WHO. Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards. Report of a WHO Meeting of Experts. Geneva, World Health Organization (Technical Report Series No. 517), 1973.

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**, 146, 237–242, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Reuse of effluents: methods of wastewater treatment and health safeguards.** Technical report series, Geneva: n. 517, 1973.

XU, G.; SUN, J.; SHAO, H.; CHANG, S.X. **Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity.** *Ecological Engineering* 62, 54–60, 2014.

YARA Brasil. **Produção Mundial de Café.** Disponível em: <<http://www.yarabrasil.com.br/nutricao-plantas/culturas/cafe/fatores-chaves/producao-mundial/>>. Acesso em 12 jun. 2018.

ZAYAS, P. T.; GEISSLER, G.; HERNANDEZ, F. **Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes.** *Journal of Environmental Sciences* 19, 300–305, 2007.

ZHANG, P.; SUN, H.; SUN, T. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. **Journal of Hazardous Materials** 244– 245, 2013.