

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL E SANITÁRIA (PPGEAS)

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE  
BISFENOL-A POR ADSORÇÃO EM  
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA  
BORRA DE CAFÉ**

**ANDREIA CRISTINA FONSECA ALVES**

GOIÂNIA  
2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR  
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES  
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico:     Dissertação     Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

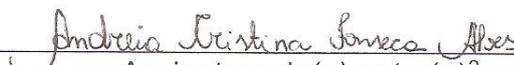
Nome completo do autor: Andreia Cristina Fonseca Alves

Título do trabalho: Avaliação da remoção de bisfenol-a por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café

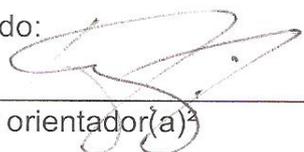
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>3</sup>

Data: 23 / 04 / 2018

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

<sup>2</sup> A assinatura deve ser escaneada.

ANDREIA CRISTINA FONSECA ALVES

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE  
BISFENOL-A POR ADSORÇÃO EM  
CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DA  
BORRA DE CAFÉ**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Área de Concentração: Sistema de abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário

Orientador: Dr. Paulo Sérgio Scalize

Coorientador: Dr. Sérgio Botelho de Oliveira

GOIÂNIA  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Alves, Andreia Cristina Fonseca

Avaliação da remoção de bisfenol-a por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café [manuscrito] / Andreia Cristina Fonseca Alves. - 2018.

LXXI, 71 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Scalize; co-orientador Dr. Sérgio Botelho de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Goiânia, 2018.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Poluentes emergentes. 2. Disruptores endócrinos. 3. Carvão microporoso. 4. BPA. I. Scalize, Paulo Sérgio, orient. II. Título.

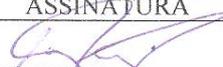
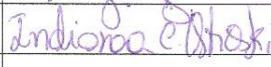
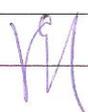
CDU 628

**ATA DE DEFESA 001/2018**

Mestrando (a): **ANDREIA CRISTINA FONSECA ALVES**

Título da Dissertação: Avaliação da remoção de Bisfenol-A por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café

**2. Comissão Examinadora: (PROFESSORES DOUTORES)**

NOME	FUNÇÃO	ASSINATURA	AVALIAÇÃO
Paulo Sérgio Scalize	Presidente/Orientador		APROVADO
Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFG)	Exam. Externo		Aprovada
Danns Pereira Barbosa (PUC-Goiás)	Suplent Exam. Externo		
Eric de Souza Gil (PPGEAS)	Examinador Interno		APROVADO
Humberto Carlos Ruggeri Júnior (EECA)	Suplent Exam. Interno		

**3. Resultado:**

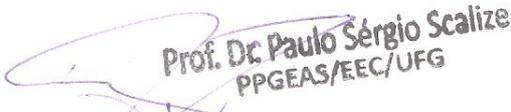
A Banca Examinadora, em 26/02/2018, 14 horas, na EECA - UFG, após o exame da Defesa da Dissertação e arguição do candidato, decidiu:

- Pela aprovação do(a) candidato(a) por unanimidade;  
 Pela aprovação do(a) candidato(a) por maioria;  
 Pela reprovação do(a) candidato(a) por unanimidade;  
 Pela reprovação do(a) candidato(a) por maioria.

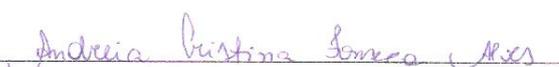
**Preencher após reformulação:**

- O(A) aluno(a) apresentou as modificações sugeridas no prazo de 30 dias e a dissertação foi aprovada;  
 O(A) aluno(a) não apresentou as modificações sugeridas pela banca.

Autenticação  
Presidente da Comissão Examinadora  
26 de fevereiro de 2018.

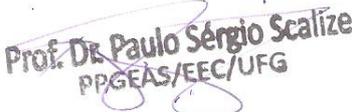
  
Prof. Dr. Paulo Sérgio Scalize  
PPGEAS/EEC/UFG

**Assinatura do candidato:**

  
Andreia Cristina Fonseca Alves

Autenticação após reformulação  
Presidente da Comissão Examinadora

10 / 04 / 2018

  
Prof. Dr. Paulo Sérgio Scalize  
PPGEAS/EEC/UFG

*Dedico este trabalho a minha família por todo cuidado, amor,  
paciência e incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força superior.

Aos meus pais Zeli e José por toda dedicação, apoio e incentivo em minhas escolhas.

Ao meu irmão Bruno por ter me encaminhado para o mundo da engenharia.

Ao meu namorado Thiago, pelo amor, reconhecimento, paciência e incentivo.

Ao meu professor orientador Dr. Paulo Sérgio Scalize, pela oportunidade de realização deste trabalho e por confiar na minha capacidade de desenvolvê-lo, pela orientação e ensinamentos ao longo desta pesquisa que me fizeram crescer profissionalmente.

Ao meu professor coorientador Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, por ter me recebido no Instituto Federal de Goiás, pelo suporte e orientação que foram essenciais para a conclusão deste trabalho e por toda paciência e ensinamentos dedicados que contribuíram no meu crescimento.

Ao parceiro de pesquisas e laboratório Romário Victor, pelo companheirismo, ensinamentos e pela força nos momentos em que tudo parecia estar dando errado e principalmente pelas boas conversas e risadas, que tornaram a rotina mais animada.

Aos meus amigos e colegas do UFG Andrew, Poliana e Samara, obrigada pelas conversas, trocas de conhecimento, as ajudas e os momentos de descontração.

A técnica do Laboratório de Análise de Águas Elen, pelo suporte nas análises, tratamento de dados e ensinamentos.

À Universidade Federal de Goiás e ao Instituto Federal de Goiás pelo suporte físico e disponibilidade dos laboratórios para desenvolvimento desta pesquisa.

À Fundação Amparo à Pesquisa (FAPEG), pela bolsa de estudos, de fundamental importância para minha permanência no programa.

Muito obrigada

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades,  
lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram  
conquistadas do que parecia impossível.”*

***Charles Chaplin***

## RESUMO

O Bisfenol-A (BPA) é um poluente emergente potencialmente capaz de interferir no sistema endócrino dos seres vivos. Empregado principalmente na indústria, na produção de resinas, embalagens e monômeros de policarbonato, suas principais fontes no meio ambiente são as descargas de efluentes. Uma vez que os sistemas de tratamento convencionais empregados no Brasil não conseguem remover uma série de poluentes, o uso de carvão ativado é uma das alternativas bastante empregada para esta finalidade. Sua produção a partir de materiais alternativos vem-se tornando cada vez mais frequente, como resíduos agroindustriais, objeto de inúmeros estudos de produção de carvão ativado. A borra de café é um destes resíduos que vem sendo utilizado gerando adsorventes carbonáceos de bons desempenhos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do carvão ativado produzido da borra de café, na adsorção de BPA em meio aquoso. Foram utilizados como agente ativante vapor d'água (CAH), KOH (CAK),  $K_2CO_3$  (CAKC) e  $ZnCl_2$  (CAZn), caracterizados por análises de difratometria de raios X (DRX) e de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção e dessorção de  $N_2$ , composição elementar (CHNS-O) e determinação do potencial de carga zero. Para seleção do melhor carvão, um ensaio preliminar de adsorção foi realizado com os adsorventes produzidos, com a borra de café e um carvão comercial para fins comparativos. O efeito do pH inicial da solução também foi avaliado. Os estudos cinéticos de adsorção nas concentrações de 5, 20 e 30 mg/L de BPA foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A natureza do processo foi estudada pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Dentre os carvões desenvolvidos, o CAK e CAKC apresentaram baixo rendimento de produção, não sendo então submetidos aos ensaios de adsorção. As análises CHNS-O, DRX, FTIR e adsorção/dessorção de  $N_2$  do CAH e CAZn geraram resultados próximos aos relatados na literatura. Em termos de área superficial específica, o CAH mostrou-se fora do esperado. Já o CAZn apresentou uma área de 1.038,51 m<sup>2</sup>/g. Dos materiais testados, o CAH não apresentou capacidade adsorptiva enquanto que o CAZn foi o de melhor desempenho, com pouca variação na eficiência quando alterado o pH do meio. O emprego da borra de café como bioadsorvente não foi promissor, ficando 86 pontos percentuais abaixo da eficiência do CAZn. A cinética de adsorção revelou um processo relativamente lento para as concentrações estudadas, atingindo o equilíbrio após 720 minutos. Os dados cinéticos, para os três sistemas, apresentaram ordem fracionária próxima de 2, indicando assim um melhor ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de Langmuir, pressupondo que o CAZn possui uma superfície homogênea com a adsorção ocorrendo em monocamada. A capacidade máxima de adsorção de BPA segundo o mesmo modelo foi de 123,22 mg/g. Os resultados mostraram que o CAZn pode ser considerado um adsorvente promissor na remoção de BPA, indicando a borra de café como uma matéria-prima alternativa para produção de carvão ativado com potencial de remoção de poluentes emergentes, como o BPA, em água.

**Palavras-chave:** Poluentes emergentes. Disruptores endócrinos. Carvão microporoso. BPA

## ABSTRACT

Bisphenol-A (BPA) is an emerging pollutant potentially capable of interfering with the endocrine system of living things. Employed mainly in the industry, in the production of resins, packaging and polycarbonate monomers, its main sources in the environment are effluent discharges. Since the conventional treatment systems used in Brazil can't remove a series of pollutants, the use of activated carbon is one of the alternatives fairly used for this purpose. Its production from alternative materials is becoming more and more frequent, as agroindustrial wastes, object of numerous studies of the production of activated carbon. The coffee grounds are one of these residues that has been used generating good carbonaceous adsorbents. Thus, the objective of this work was to evaluate the efficiency of the activated carbon produced from the coffee grounds, in the adsorption of BPA in aqueous medium. Water vapor (CAH), KOH (CAK),  $K_2CO_3$  (CAKC) and  $ZnCl_2$  (CAZn) were used as the activating agents characterized by analysis of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR),  $N_2$  adsorption and desorption, elemental composition (CHNS-O) and determination of zero charge potential. For the selection of the best coal, a preliminary adsorption test was carried out with the adsorbents produced, with the coffee grounds and a commercial coal for comparative purposes. The effect of the initial pH of the solution was also evaluated. The kinetic adsorption studies at the concentrations of 5, 20 and 30 mg/L of BPA were adjusted to the pseudo-first-order and pseudo-second order models. The nature of the process was studied by the Langmuir and Freundlich isotherm models. Among the developed coals, the CAK and CAKC presented low production yield and were not submitted to the adsorption tests. The CHNS-O, XRD, FTIR and  $N_2$  adsorption/desorption analyzes of CAH and CAZn generated results close to those reported in the literature. In terms of specific surface area, the CAH proved to be out of the expected. The CAZn had an area of 1,038.51  $m^2/g$ . Of the materials tested, the CAH didn't present adsorptive capacity, while the CAZn was the one with the best performance, with little variation in efficiency when the pH of the medium changed. The use of coffee grounds as bioadsorbent wasn't promising, being 86 percentage points below the efficiency of CAZn. Adsorption kinetics revealed a relatively slow process at the concentrations studied, reaching equilibrium after 720 minutes. The kinetic data for the three systems presented a fractional order close to 2, thus indicating a better fit for the pseudo-second order model. The equilibrium data were better adjusted to the Langmuir model, assuming that the CAZn has a homogeneous surface with adsorption occurring in monolayer. The maximum adsorption capacity of BPA according to the same model was 123.22 mg/g. The results showed that CAZn can be considered a promising promoter in the removal of BPA, indicating coffee grounds as an alternative raw material for the production of activated carbon with the potential to remove emerging pollutants such as BPA in water.

**Keywords:** Emerging pollutants. Endocrine disruptors. Microporous carbon. BPA

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer <i>et al.</i> , (1938) e IUPAC (1985).....	30
Figura 2 - Tipos de histerese segundo a IUPAC (1985).....	31
Figura 3 - Classificação das Isotermas de Giles <i>et al.</i> (1960).....	31
Figura 4 - Representação estrutural do bisfenol-A.....	34
Figura 5 - Esquema do processo de ativação física para produção de carvão ativado.....	37
Figura 6 - Esquema do processo de ativação química para produção de carvão ativado.....	38
Figura 7 - Análise termogravimétrica da borra de café sob fluxo e N <sub>2</sub> .....	44
Figura 8 - Reator em quartzo utilizado na produção de carvão ativado por ativação física. ...	46
Figura 9 - Reator em aço inox utilizado na produção de carvão ativado por ativação química. .....	46
Figura 10 - (a) Carvão ativado com KOH, (b) Material retido no topo do reator de ativação.	47
Figura 11 - Difratoogramas de raios X dos carvões ativados CAH e CAZn.....	49
Figura 12 - Espectros FTIR dos carvões ativados CAH (a) e CAZn (b) produzidos a partir da borra de café, destacando as suas principais bandas de sua estrutura.....	50
Figura 13 - (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> para o adsorvente CAZn e (b) Distribuição dos poros.....	51
Figura 14 - (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> para o adsorvente CAC e (b) Distribuição dos poros.....	52
Figura 15 - Cinética de adsorção de BPA em CAZn para concentrações iniciais de (a) 5 mg/L, (b) 20 mg/L e (c) 30 mg/L e os respectivos ajustes aos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	58
Figura 16 - Isoterma de adsorção de BPA ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão CAZn.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar da borra de café e dos carvões ativados CAZn, CAH e CAC...	48
Tabela 2 - Área superficial, volume e diâmetro médio de poros dos adsorventes CAZn e CAC. .....	52
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para o CAZn.	59
Tabela 4 - Parâmetro das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de BPA na amostra CAZn.....	61

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química..... 27

## LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Equação de Brunauer, Emmett e Teller
BPA	Bisfenol-A
CAC	Carvão ativado comercial
CAH	Carvão ativado fisicamente com vapor d'água
CAK	Carvão ativado quimicamente com hidróxido de potássio
CAKC	Carvão ativado quimicamente com carbonato de potássio
CAZn	Carvão ativado quimicamente com cloreto de zinco
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Análise Térmica Diferencial
ETA	Estação de Tratamento de Água
FTIR	Especroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IE	Interferente Endócrino
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PCZ	Ponto de Carga Zero
TG	Análise Termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k_1$	Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min)
$t$	Tempo
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
$q_t$	Quantidade adsorvida no tempo $t$ (mg/g)
$k_2$	Constante de taxa de reação de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
$C_t$	Concentração do adsorvato no tempo $t$ (mg/L)
$C_0$	Concentração inicial (mg/L)
$n$	Ordem de reação
$k_t$	Constante da taxa de reação de ordem $n$ [(1/min)(g/mg) <sup>1-n</sup> ]
$m$	Massa
$V$	Volume
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
$K_L$	Constante de interação de Langmuir (L/mg)
$R_L$	Fator de separação de Langmuir
$C_e$	Concentração no equilíbrio (mg/L)
$K_F$	Constante de Freundlich [(mg/g)/(mg/L) <sup>n</sup> ]
$n$	Constante que representa a intensidade de adsorção

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	OBJETIVOS .....	21
2.1	OBJETIVO GERAL .....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
3.1	A PRODUÇÃO E CONSUMO DE CAFÉ NO BRASIL .....	22
3.2	CARVÃO ATIVADO .....	23
3.2.1	Produção de carvão ativado .....	24
3.2.1.1	Ativação física .....	24
3.2.1.2	Ativação química .....	25
3.2.2	Propriedades físico químicas do carvão ativado .....	25
3.2.3	Processo de adsorção .....	27
3.2.4	Cinética de adsorção .....	28
3.2.5	Equilíbrio e isotermas de adsorção .....	29
3.3	BISFENOL-A .....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ .....	35
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG) .....	35
4.1.2	Umidade .....	36
4.1.3	Cinzas .....	36
4.2	PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	37
4.2.1	Ativação física .....	37
4.2.2	Ativação química .....	38
4.2.3	Rendimento .....	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS CARVÕES ATIVADOS .....	39

4.3.1	Análise Elementar.....	39
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX).....	39
4.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
4.3.4	Avaliação da área e porosidade das amostras por adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> à temperatura de 77 K. ....	40
4.3.5	Determinação do potencial de carga zero (pH <sub>pzc</sub> ) .....	40
4.4	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO .....	41
4.4.1	Preparo da solução estoque de BPA e varredura do comprimento de onda da solução	41
4.4.2	Eficiência de adsorção .....	41
4.4.3	Efeito do pH inicial.....	42
4.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	42
4.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	43
5	RESULTADOS OBTIDOS E ESPERADOS .....	43
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ .....	43
5.2	PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	45
5.2.1	Rendimento .....	46
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	47
5.3.1	Análise Elementar.....	47
5.3.2	Difratometria de raios X (DRX).....	49
5.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	49
5.3.4	Avaliação da área e porosidade das amostras por adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> à temperatura de 77 K. ....	50
5.4	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO .....	53
5.4.1	Preparo da solução estoque de BPA e varredura do comprimento de onda da solução	53
5.4.2	Eficiência de adsorção do BPA .....	55
5.4.3	Efeito do pH inicial e Potencial de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	55

5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO BPA.....	58
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	60
6	CONCLUSÃO.....	62
7	REFERÊNCIAS .....	65

# **Avaliação da remoção de bisfenol-a por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café**

---

## **1 INTRODUÇÃO**

A contaminação das águas naturais por atividades diversas, pontuais e difusas é hoje um dos principais problemas ambientais que a sociedade enfrenta, sendo destaque os poluentes emergentes. Segundo a EPA (2008), poluentes emergentes são substâncias químicas de caráter tóxico, normalmente não controladas no meio ambiente e com potencial de causar efeitos diversos aos organismos vivos e a saúde humana.

Esses poluentes podem ser classificados como substâncias bioacumulativas e persistentes, compostos orgânicos, produtos de higiene pessoal, fármacos, interferentes endócrinos e nanopartículas. Uma série destes compostos são largamente utilizados na indústria, agricultura e em atividades domésticas, presentes na composição de produtos como inseticidas, defensivos agrícolas, detergentes, desinfetantes, solventes, aditivos de plásticos, entre outros, sendo suas principais fontes no meio ambiente, os efluentes industriais e domésticos (BIRKETT; LESTER, 2003).

Dentre os impactos causados, alguns destes poluentes são capazes de provocar alterações no sistema endócrino dos organismos vivos, sendo assim denominados Interferentes Endócrinos (IE). Tais substâncias, bem como seus efeitos sob a saúde humana, vem sendo objeto de estudo da comunidade científica mundial, agências de proteção ambiental como a dos Estados Unidos (USEPA) e Dinamarca (Danish EPA) e organizações não governamentais, como a Organização Mundial da Saúde (WHO) e a Organização das Nações Unidas para agricultura e alimentação (FAO) (EPA, 2000; EPA, 2013; WHO; FAO, 2010).

Dentre essas substâncias de potencial interferência no sistema endócrino, destaca-se o bisfenol-A (BPA), um produto químico de alta produção em todo mundo, utilizado principalmente como aditivo na produção de polímeros, policarbonatos e resinas do tipo epóxi, que representam 95% da aplicação do composto (WHO; FAO, 2010). Seu uso elevado desencadeia problemas de saúde pública, uma vez que o mesmo é um potencial IE em organismos vivos e de ocorrência nas águas naturais devido a descargas de efluentes, que mesmo tratados nem sempre estão livres destes contaminantes.

Um estudo no Rio das Velhas localizado no estado de Minas Gerais, realizado por Moreira *et al.* (2011), detectaram a ocorrência de IE como estradiol, etinilestradiol, bisfenol-A, nonilfenol e dietilftalato na água, a qual os autores atribuem como fonte os lançamentos de efluentes, principalmente domésticos, lixiviação e escoamento de solos de áreas agrícolas. Após uma análise de risco, os autores alertam que as concentrações encontradas para BPA podem ser tóxicas para os seres humanos, principalmente para bebês, caso tal composto não seja removido em estações de tratamento de água (ETA), sendo que o Rio das Velhas é um importante manancial de abastecimento da região de Minas Gerais.

Além dos efeitos nocivos aos organismos vivos, outra problemática dessas substâncias nas águas de abastecimento, refere-se ao seu tratamento para consumo humano. A maioria das ETA's são do tipo convencional, composto pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. Estes processos físico-químicos apresentam baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos sintéticos e emergentes, que muito raramente são considerados nas análises rotineiras de qualidade da água potável tratada (GWENZI *et al.*, 2017).

No Brasil, os parâmetros de qualidade da água para consumo humano são regidos pelo Anexo XX da Portaria de consolidação nº 5, de 03 de outubro de 2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Embora apresente uma série de compostos inorgânicos e orgânicos, agrotóxicos e desinfetantes listados como substâncias químicas de potencial risco a saúde humana, a comunidade científica tem relatado a presença de novos compostos nas águas naturais também de efeitos nocivos aos organismos expostos, como é o caso dos interferentes endócrinos.

Dessa forma é necessário que estes poluentes sejam inseridos nos parâmetros de qualidade da água para consumo, uma vez que há comprovação de seus riscos à saúde humana (WANG *et al.*, 2015; HAN; HONG, 2016). Assim, seria exigido das estações de tratamento, processos complementares em seu sistema, visando a remoção de compostos emergentes como o bisfenol-A.

Neste sentido, torna-se cada vez mais necessária a busca por novos métodos de tratamento de água, de forma que tragam ações benéficas e práticas à sociedade, contribuindo também com a manutenção e preservação do meio ambiente. O uso de carvão ativado tem sido bastante empregado na remoção de poluentes emergentes das águas, como fármacos, produtos de higiene

peçoal, aditivos de plásticos, dentre outros (LIMA *et al.*, 2015; KATSIGIANNIS *et al.*, 2015; COIMBRA *et al.*, 2016; KODURU *et al.*, 2016; MAILLER *et al.*, 2016), apresentando bons resultados no processo de adsorção.

Se tratando de carvão ativado, sua produção a partir de resíduos vem-se tornando cada vez mais frequente, como por exemplo casca de coco e osso de boi, bastante comuns no mercado. Visando a expansão deste cenário, a utilização de outros tipos de resíduos como os agroindustriais tem sido objeto de inúmeros estudos de produção de carvão ativado. Exemplo disto, temos a casca de arroz (MULLICK, MOULIK e BHATTACHARJEE, 2017), bagaço de cana (KAUSHIK *et al.*, 2017), caroço e semente de frutas (PEREIRA *et al.*, 2014; TSONCHEVA *et al.*, 2018).

Outro material alternativo que vem sendo utilizado para produção de carvão ativado é a borra de café (DJILANI *et al.*, 2012; BOUCHENAFSA-SAÏB *et al.*, 2014; RATTANAPAN, SRIKRAM e KONGSUNE, 2017), resíduo gerado durante o processo de produção ou após o preparo da bebida. No Brasil, este resíduo apresenta-se com grande disponibilidade pois o país ocupa o segundo lugar no consumo mundial de café (MAPA, 2016).

Assim, a produção de carvão ativado, a partir de resíduos agroindustriais, representa uma alternativa economicamente viável de produção, pois faz uso de materiais disponíveis no ambiente, sem ser necessário sua extração. Além disso, essa reutilização atribui valor agregado a estes resíduos e contribui na redução da exploração dos recursos naturais como rochas minerais e madeira, tornando todo o processo mais sustentável.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a eficiência do carvão ativado, produzido a partir da borra de café no processo de adsorção de bisfenol-A em meio aquoso.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Avaliar a adsorção de bisfenol-A do meio aquoso utilizando carvão de borra de café produzido por ativação física e química;

- b) Testar diferentes agentes ativantes (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e ZnCl<sub>2</sub>) no processo de ativação química;
- c) Realizar a caracterização física e química dos carvões que apresentarem melhores resultados de adsorção de bisfenol-A;
- d) Verificar o ajuste aos modelos de isotermas e cinética de adsorção dos carvões obtidos.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 A PRODUÇÃO E CONSUMO DE CAFÉ NO BRASIL**

A planta de café teve origem na Etiópia, no centro da África, e por meio da Arábia a cultura do café se propagou pelo restante do mundo. No ano de 1727 o café chegou ao Brasil, sendo cultivado pela primeira vez na cidade de Belém, já apresentando um grande valor comercial. Favorecido pelas boas condições climáticas do Brasil, seu cultivo se espalhou rapidamente e passou a ser produto base da economia brasileira. Hoje, as espécies de planta de café que concentram o consumo mundial são a Arábica e a Robusta, também conhecida como Conilon (ABIC, 2016).

Ocupando o primeiro lugar em produção e exportação mundial de café e o segundo em consumo do produto, o Brasil fica atrás apenas dos Estados Unidos (MAPA, 2016). Com um parque cafeeiro bastante distribuído pelo país, sua maior produtividade se concentra nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia, Paraná e Goiás, que juntos representam 98,65% da produção nacional de café (CONAB, 2016).

De acordo com o último relatório de tendências no consumo do café realizado pela Associação Brasileira da Indústria de Café em 2014 (ABIC, 2014), o café está presente em cerca de 98% das residências. O café em pó (torrado e moído) é o mais comum, consumido por 84% dos brasileiros e o solúvel por 33%, sendo este consumo tanto dentro quanto fora de casa.

Da etapa de colheita até o produto final para consumo, o café passa por uma série de processos, sendo: limpeza, processamento, lavagem, separação, secagem e beneficiamento. No caso do café torrado e moído, o beneficiamento se divide em: seleção do café, ou “blend”, torrefação, moagem e embalagem. Já na produção de café solúvel, essa etapa se diverge um pouco. Após

o “blend” o café passa por torrefação, seguido de granulação, extração dos sólidos solúveis, concentração, secagem, aglomeração para formação de grânulos, finalizando com a embalagem (MESQUITA *et al.*, 2016).

Durante os processos de produção do de café, tem-se uma grande geração de resíduos como a casca, polpa, defeitos PVA (preto, verde e ardido) dos grãos e a borra de café, no caso do café solúvel. Já para o café torrado e moído, a borra é gerada após o preparo da bebida. Pujol *et al.* (2013) realizaram um estudo de caracterização destes resíduos, o qual apontou um potencial uso dos mesmos na produção de biodiesel e materiais adsorventes. Assim, uma alternativa de utilização da borra de café, gerando um produto com maior valor agregado seria, por exemplo, a produção de carvão ativado.

### **3.2 CARVÃO ATIVADO**

Carvão ativado é um material carbonáceo, de estrutura microcristalina, com poros altamente desenvolvidos variando em tamanho e forma, além de uma elevada área superficial. Os átomos de carbono representam de 85 a 95% dos constituintes dos carvões ativados e os demais elementos são hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, que são derivados do material precursor ou que se associam durante o seu preparo ou o seu processo de ativação (BANSAL; GOYAL, 2005).

Embora se caracterize como um dos sólidos mais complexos, o carvão ativado é o mais empregado na indústria em processos de adsorção, reconhecidos por serem eficazes adsorventes. Isso se deve a suas características como possibilidade de apresentar grandes áreas superficiais além de uma estrutura de poros altamente desenvolvida e superfície química bastante variada (DO, 1998).

Um potencial precursor na produção de carvão ativado, deve relacionar fatores econômicos e de disponibilidade de obtenção, além de suas características de conferir extensas áreas superficiais associada ao tipo ideal de poros e de química de superfície. Geralmente, são utilizados como matéria-prima na produção de carvão ativado a turfa, madeira, caroço de frutas, casca de coco e de nozes e alguns polímeros orgânicos sintéticos (RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Nos últimos anos, diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de utilizar resíduos e subprodutos da agroindústria como material precursor alternativo na produção de carvão ativado, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar (SALIHI; KUTTY; ISA, 2017), casca de amendoim (LEWICKA, 2017), casca de arroz (MULLICK; MOULIK; BHATTACHARJEE, 2017), casca de café (AHMAD; RAHMAN, 2011), casca de coco (HEMASHREE; BHAT, 2017) e borra de café (BOUCHENAFSA-SAÏB *et al.*, 2014).

Por já se encontrarem disponíveis no meio, sem ser necessária sua extração, o uso de resíduos como precursores de carvão ativado pode reduzir os custos de produção, além de contribuir com a redução de gastos e de áreas para disposição dos mesmos, ou ainda evitar que sejam descartados de forma inadequada, gerando impactos negativos no ambiente.

Entre setembro de 2016 e agosto de 2017, as importações de carvão ativado no Brasil atingiram 15 milhões de dólares com cerca de 6 mil toneladas do produto. Neste mesmo período sua exportação no país chegou a aproximadamente 2,4 milhões de dólares, exportando cerca de 2 mil toneladas de carvão ativado (MDIC, 2017). Tendo em vista que a produção de carvão ativado no Brasil ainda não supre sua demanda, torna-se justificável o uso de resíduos da agroindústria nacional em sua produção.

### **3.2.1 Produção de carvão ativado**

O processo de produção do carvão ativado pode ocorrer por dois diferentes métodos, ativação física ou ativação química, as quais estão descritas a seguir:

#### **3.2.1.1 Ativação física**

A ativação física ocorre em duas etapas, primeiramente o precursor passa pelo processo de pirólise ou carbonização, onde o mesmo é submetido a uma temperatura em torno de 300 a 500 °C, sob atmosfera inerte. Nesta etapa ocorre a eliminação da maioria dos compostos voláteis (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com a formação de um material de carbono fixo de estrutura porosa rudimentar, com poros bloqueados devido ao acúmulo dos compostos de alcatrão liberados durante a carbonização (RODRIGUEZ-REINOSO, 2002).

Na etapa seguinte, o carvão é ativado a altas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C, na presença de um gás oxidante, como vapor d'água ou dióxido de carbono. Este processo é fundamental para promover a desobstrução dos poros e o conseqüentemente desenvolvimento da estrutura

porosa, além de permitir um aumento na área superficial do carvão potencializando sua capacidade de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

### **3.2.1.2 Ativação química**

No processo de ativação química as etapas de pirólise/carbonização e ativação ocorrem simultaneamente na presença de agentes químicos desidratantes, como cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de potássio (KOH), dentre outros. Em seguida o material impregnado é submetido a temperaturas mais amenas que na ativação física, em torno de 400 °C a 900 °C e sob atmosfera inerte (BANDOSZ, 2006).

O aumento da temperatura provoca contração em cerca de 30% do volume do material carbonáceo. Desta forma, a incorporação dos agentes químicos ativantes no interior das partículas do mesmo impede tal contração, auxiliando assim na formação dos poros do carvão. Além disso, os agentes ativantes atuam como catalisadores, influenciando as reações de gaseificação reduzindo assim a faixa de temperatura necessária para o processo de carbonização. (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; (PRAUCHNER; SAPAG; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2016).

Durante a ativação, o agente químico é incorporado no interior deixando a estrutura porosa ao ser lixiviado mediante lavagem. Além do agente ativante, o processo de lavagem faz-se necessário também para remoção de produtos resultantes da decomposição, contribuindo assim com desobstrução da estrutura porosa (MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

A ativação química apresenta vantagens como menor gasto energético, uma vez que ocorre sob intervalos menores de temperatura, possibilita um maior controle das características do carvão e pode apresentar maior rendimento de produção. Em contrapartida, há o custo com os agentes químicos ativantes e o descarte adequado dos resíduos após a lavagem do carvão, onde geralmente utiliza-se solução de ácido clorídrico (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

### **3.2.2 Propriedades físico químicas do carvão ativado**

O comportamento de adsorção de um carvão ativado é interpretado pela ação conjunta de suas propriedades físico químicas como superfície química, tamanho, estrutura e distribuição dos poros e área superficial, que são determinadas principalmente pela matéria-prima e os processos de produção empregados.

A superfície química do carvão ativado é determinada pela presença de grupos funcionais sob a mesma, que são responsáveis pelas interações que ocorrem na matriz carbonácea durante o processo de adsorção. Além disso, esses grupos de superfície determinam o caráter ácido ou básico do adsorvente, destacando os grupos oxigenados devido sua abundância na constituição elementar dos carvões ativados. O oxigênio pode estar presente em carboxilas, lactonas e fenóis por exemplo, que conferem características ácidas e quando presente na forma de carbonilas, éteres, piranos e hidroxilas, características básicas (BANDOSZ, 2006).

Além da determinação dos grupos químicos de superfície, o comportamento do carvão ativado também pode ser indicado pela determinação do seu ponto de carga zero (PCZ), valor de pH, no qual a carga superficial do carvão ativado é zero. Quando o pH da fase líquida é inferior a este valor ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) a superfície dos carvões se torna positivamente carregada e quando superior, a superfície apresenta cargas negativas. Essa variação de cargas superficiais pode exercer grande influência em processos de adsorção em meio aquoso (PARK; REGALBUTO, 1995).

A estrutura dos poros é considerada a principal propriedade física dos carvões ativados, constituída de micro, meso e macroporos. A adsorção ocorre predominantemente nos microporos, entretanto os meso e macroporos também estão envolvidos no processo, atuando na função de transporte, servindo de passagem para que as moléculas do adsorvato chegue até os poros responsáveis pela adsorção (RODRIGUEZ-REINOSO, 2002).

Outra importante propriedade dos carvões ativados é a área superficial, que apresenta uma relação direta com a capacidade de adsorção do material, geralmente determinada por processos de adsorção de gases. A quantidade adsorvida por unidade de massa do carvão depende de variáveis como a pressão do gás, que atua como adsorvato, temperatura, propriedades do adsorvente e da natureza de interação entre gás-sólido (BANDOSZ, 2006).

Para o cálculo da área superficial dos carvões ativados, o método mais empregado é o de Brunauer, Emmett e Teller (BET), aplicado a uma isoterma de adsorção de gases, geralmente  $\text{N}_2$  a 77 K ou  $\text{CO}_2$  a 270 K. Já a determinação da distribuição de tamanho de poros é determinada por meio do modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BANSAL; GOYAL, 2005).

### 3.2.3 Processo de adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, em que substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos se separam dos mesmos ao se concentrarem na superfície de determinados sólidos. Denominam-se adsorvatos os componentes retidos na superfície sólida e os sólidos responsáveis por tal retenção são chamados de adsorventes (RUTHVEN, 1984; McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

A adsorção pode ocorrer por duas diferentes formas de interação, física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção, que se diferem pela natureza das forças envolvidas no processo. A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas, que são as forças de Van der Waals. Já a quimissorção envolve a formação de uma ligação química entre as moléculas do adsorvato e as moléculas da superfície do adsorvente, resultando na formação de novas ligações químicas, de maior força quando comparada a fisissorção (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al*, 2014).

Embora a adsorção física e a adsorção química apresentem conceitos com características distintas como apresentado no Quadro 1, estes processos não são completamente independentes, uma vez que não há distinção entre uma espécie ser física ou quimicamente adsorvida, podendo ser que ambos os processos ocorram simultaneamente (ADAMSON; GAST, 1997).

Quadro 1 - Características gerais dos processos de adsorção física e adsorção química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção, 2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização	Alto calor de adsorção, 2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização
Não específica	Altamente específica
Fase adsorvida formando mono ou multicamada	Fase adsorvida formando monocamada
Sem dissociação de espécies adsorvidas	Pode haver dissociação das espécies adsorvidas
Significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível de ocorrer em uma ampla faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser rápida ou lenta e é irreversível
Sem transferência de elétrons embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Com transferência de elétrons, levando a formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente

Fonte: Ruthven (1984).

### 3.2.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a taxa de remoção do adsorvato no meio fluido em relação ao tempo. Este princípio pode ser direcionado por processos como: transferência de massa externa, que ocorre da fase líquida para a superfície externa da partícula adsorvente; difusão de moléculas, do fluido para o interior dos poros do adsorvente; difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na adsorção em fase aquosa os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula são empregados com maior frequência para descrever a cinética de reação.

Representado pela equação de Langergren (LAGERGREN, 1898), o modelo de pseudo-primeira ordem é expresso pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que:  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min);  $t$  é o tempo;  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$  respectivamente (mg/g).

Aplicando as condições  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , tem-se a solução da Equação 1 na forma não linear (Equação 2).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Os valores de  $q_e$  e da constante  $k_1$  podem ser determinados por meio do gráfico de  $q_t$  versus  $t$ .

A cinética de adsorção segundo o modelo de pseudo-segunda ordem é determinada de acordo com a Equação 3 (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984; HO; McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que:  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min);

Integrando a Equação 3, para as condições:  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , obtém-se a Equação 4 na forma não linearizada.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{(q_e k_2 t + 1)} \quad (4)$$

A partir do intercepto e da inclinação da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t$ , pode-se obter os valores de  $q_e$  e  $k_2$ .

Para situações em que os ajustes aos dados experimentais apresentem bons resultados para ambos os modelos é dito que a cinética é de ordem fracionária, assim para determinar o melhor ajuste dos dados pode ser aplicado o modelo de ordem  $n$ , conforme a Equação 5.

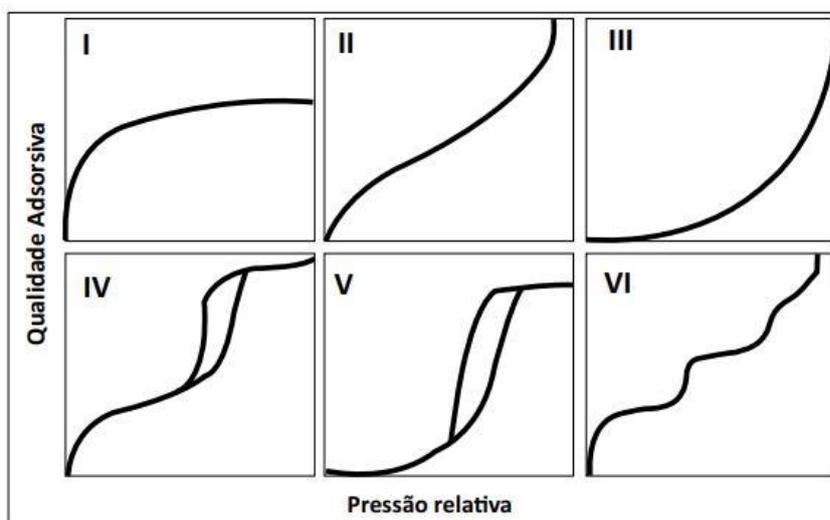
$$C_t^{1-n} - C_0^{1-n} = (n - 1)k_t t \quad n \neq 1 \quad (5)$$

Em que  $C_t$  e  $C_0$  são as concentrações do adsorvato no tempo zero e  $t$ ;  $n$  é a ordem de reação;  $k_t$  é a constante da taxa de reação  $(1/\text{min})(\text{g}/\text{mg})^{1-n}$  e  $t$  é o tempo.

### 3.2.5 Equilíbrio e isothermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio que há entre a concentração de adsorvato na fase fluida e nas partículas do adsorvente a uma determinada temperatura (MAcCABE; SMITH; HARRIOTT, 2001). Durante o processo de adsorção, a tendência das moléculas ou íons do adsorvato é fluir do meio líquido para a superfície do material adsorvente até que a concentração de soluto na fase aquosa ( $C_e$ ) permaneça constante. O sistema atinge o estágio de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) pode ser então determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em um equilíbrio de adsorção de gases, as isothermas são classificadas em seis tipos de acordo com as características do adsorvente, segundo o proposto por Brunauer *et al.* (1938) e estendida pela IUPAC em 1985, posteriormente (Figura 1). Grande parte dessas isothermas são resultantes da adsorção física de  $N_2$ , havendo uma relação entre a quantidade molar de gás adsorvida e desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão relativa  $P/P_0$  do gás (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

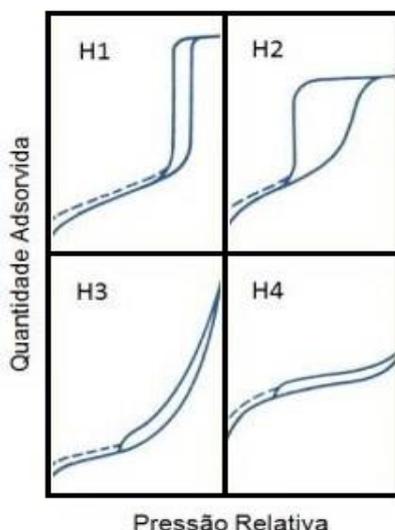
Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer *et al.*, (1938) e IUPAC (1985).

A classificação destas isotermas geralmente é associada às propriedades do adsorvente. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, com diâmetro ( $\varnothing$ )  $< 20 \text{ \AA}$ . As isotermas do tipo II e III são típicas de adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Já a isoterma do tipo IV indica a formação de materiais mesoporosos ( $\varnothing$  entre 20 e 500  $\text{\AA}$ ) e macroporos ( $\varnothing > 500 \text{ \AA}$ ) e a isoterma do tipo VI é característica de sólidos não porosos de superfície quase uniforme (RUTHVEN, 1984).

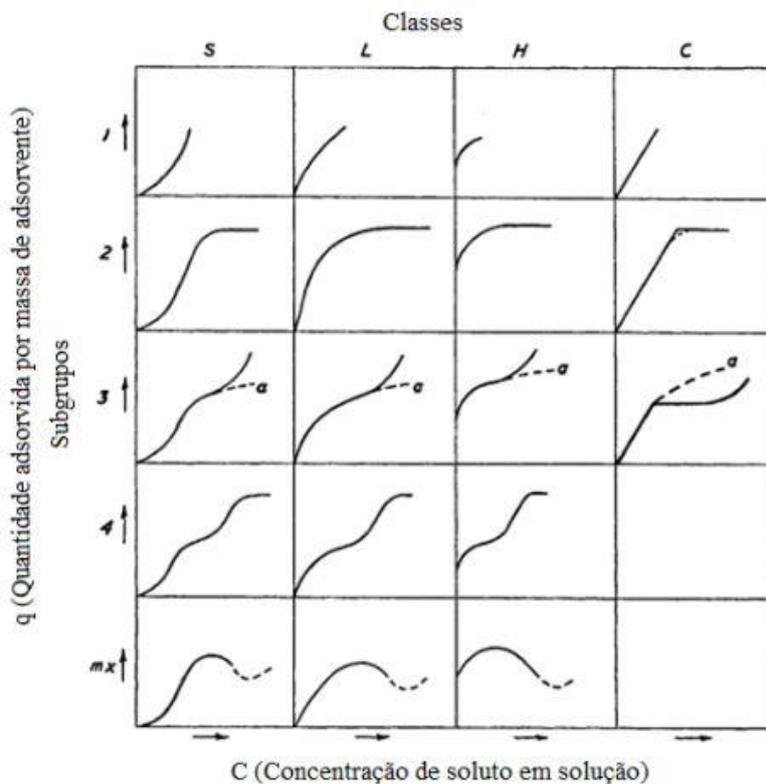
Como pode-se observar, as isotermas IV e V apresentam histereses, decorrente dos diferentes caminhos do gás entre os processos de adsorção e dessorção. A formação de histereses é indicativa de materiais mesoporosos, correspondente ao enchimento total dos poros com o adsorvato (FIGUEIREDO; RIBEIRO 1989).

A IUPAC classifica as histereses em quatro tipos, H1, H2, H3 e H4 conforme a Figura 2. Os tipos H1 e H2 são típicos de uma estrutura formada por mesoporos, a H1 com uma estreita e uniforme distribuição de poros e a H2, característica de materiais de estrutura mais complexa, com distribuição não definida dos poros. Já as isotermas dos tipos H3 e H4 referem-se a adsorventes sem estruturas mesoporosas.

Figura 2 - Tipos de histerese segundo a IUPAC (1985).



Referente ao tipo de inclinação apresentada pelas isotermas, em 1960, um sistema de classificação foi proposto por Giles e colaboradores, entretanto para adsorção na fase líquida, as isotermas se dividem em quatro classes de acordo com a inclinação inicial (S, L, H e C) e cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx), baseados nas formas das partes superiores da curva, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Classificação das Isotermas de Giles *et al.* (1960).

As isotermas do tipo S (Sigmoidal) apresenta curvatura inicial voltada para cima, devido as interações adsorvente-adsorvato mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente. As isotermas do tipo L (Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo, indicativo de que a disponibilidade de sítios ativos ocorre com o aumento da concentração da solução. Isotermas do tipo H (“high affinity”) são características de grande afinidade entre adsorvato e adsorvente. As isotermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear, representativo de um número de sítios ativos constantes.

Quanto aos subgrupos, o primeiro refere-se a isotermas onde a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução no início da curva. O subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. O subgrupo 3 é caracterizado por uma subida após um ponto de inflexão e o subgrupo 4 indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido e o subgrupo mx apresenta um máximo em altas concentrações em que as interações adsorvato-adsorvato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorvato-adsorvente.

Para determinação do processo de adsorção empregando isotermas, faz-se necessário estabelecer o contato entre o adsorvente e o adsorvato em diferentes concentrações e massa fixa do adsorvente, submetidos a agitação até o estágio de equilíbrio.

Após o equilíbrio, separando o adsorvente da solução é possível determinar a concentração residual de adsorvato ( $C_e$ ) presente no meio aquoso. Já os valores de  $q_e$  são determinados a partir de um balanço de massa (Equação 6), igualando a quantidade de adsorvato no adsorvente à quantidade de adsorvato removida da solução. A partir dos valores de  $C_e$  e  $q_e$  é possível construir a isoterma de adsorção plotando o gráfico  $q_e$  versus  $C_e$ .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Em que:  $q_e$  é a capacidade de adsorção (mg/g);  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato (mg/L);  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa do adsorvente (mg).

Os modelos mais importantes de isotermas de adsorção são os de Langmuir, Freundlich e Temkin, aplicados em processos de adsorção química e adsorção física, e os modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Dubinin, indicados para adsorção física de gases e vapores em carbonos porosos (BANSAL E GOYAL, 2005). Langmuir e Freundlich são os modelos

mais aplicados em estudos de uma vasta gama de adsorventes, devido aos melhores ajustes apresentados (DOĞAN; ABAK; ALKAN, 2008).

O modelo de Langmuir pressupõe que o processo de adsorção ocorre apenas em monocamada, de forma localizada e sem interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, o calor da adsorção independe da cobertura superficial, pois o adsorvente possui uma superfície energeticamente homogênea (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). A forma não linear do modelo é descrita pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1+k_L C_e} \quad (7)$$

Em que:  $C_e$  é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L);  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g);  $K_L$  é uma constante de interação entre o adsorvato e o adsorvente (L/mg).

No modelo de Langmuir um indicativo muito utilizado correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o fator de separação ( $R_L$ ), calculado a partir dos valores de  $q_{m\acute{a}x}$  e  $K_L$  obtidos, aplicando a Equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (8)$$

Em a adsorção é favorável quando  $0 < R_L < 1$  e quando  $R_L > 1$ , é um indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. Para  $R_L = 1$ , tem-se uma isoterma linear.

O modelo de Freundlich foi obtido assumindo que o processo de adsorção ocorre em várias camadas e o meio adsorvente apresenta superfície heterogênea e uma distribuição exponencial de energia nos diferentes tipos de sítios de adsorção (DO, 1998). A equação não linearizada é descrita conforme a Equação 9.

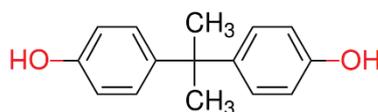
$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que:  $K_F$  (mg/g)/(mg/L)<sup>n</sup> e  $n$  são as constantes de Freundlich relacionada a capacidade e intensidade de adsorção respectivamente. O parâmetro  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo favorável quando apresenta valores compreendidos no intervalo de 1 a 10. Quanto maior o valor de  $n$ , mais forte será a interação entre adsorvato e adsorvente.

### 3.3 BISFENOL-A

O bisfenol-A (BPA) (Figura 4) é um dos produtos químicos de maior produção no mundo, empregado principalmente em processos industriais de produção de resinas do tipo epóxi, para revestimento interno de embalagens e latas de alumínio, e produção de monômeros de policarbonato, aplicados a diversos tipos de plásticos como garrafas e recipientes alimentícios. Além disso, o composto também é utilizado na produção de retardadores de chamas, fungicidas, papel térmico e emborrachados (EFSA, 2010; TOXNET,2017).

Figura 4 - Representação estrutural do bisfenol-A.



Denominado como um poluente emergente, o BPA vem sendo investigado quanto aos efeitos nos organismos vivos, apresentando um potencial de interferência endócrina, como já comentado. Esses poluentes atuam como agentes exógenos capazes de interferir na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou na eliminação dos hormônios naturais, comprometendo assim o funcionamento do sistema endócrino, uma vez que tais hormônios são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos seres vivos (EPA, 2008).

Pesquisas científicas acerca dos efeitos causados pelo BPA vem sendo realizadas com organismos vivos, como é o caso do estudo realizado por Molina *et al.* (2013), em que grupos de zebrafish foram expostos a diferentes concentrações de BPA por um período de 14 dias, com o objetivo de avaliar o potencial estrogênico deste poluente sob os organismos. Os autores observaram alterações no desenvolvimento folicular dos peixes, sendo que a atresia folicular se intensificava com o aumento das concentrações de BPA a que os organismos estavam expostos.

Ainda utilizando zebrafish, Chen *et al.* (2017), analisaram a exposição dos organismos a BPA durante o período de desenvolvimento embrionário, larval e na fase adulta dos organismos. Os resultados deste estudo mostraram uma redução da função espermática e da capacidade reprodutiva nos peixes adultos, devido a falhas no desenvolvimento das gônadas. Os autores atribuíram como provável causa, a exposição à BPA já que no grupo controle não foi observado nenhuma interferência no desenvolvimento dos zebrafish.

Ainda segundo os autores, há diversos estudos que comprovam distúrbios em organismos vivos, devido a ação dos interferentes endócrinos. Entretanto os riscos decorrentes destes compostos, bem como os efeitos a longo prazo e suas doses tóxicas ainda são questões de debates pela comunidade científica.

As principais fontes de exposição do BPA no meio ambiente e conseqüentemente para os organismos vivos, são por meio da ingestão de água, pois os sistemas convencionais de tratamento de água, não são capazes de remover ou degradar por completo uma série desses poluentes e pela ingestão de alimentos condicionados em embalagens que levam BPA em sua produção (ZHANG *et al.*, 2016).

Se tratando da remoção de poluentes emergentes das águas, a maioria das pesquisas tem se concentrado no uso de processos oxidativos avançados (CARRA *et al.*, 2015; SOUZA; FÉRIS, 2015) e processos de mudança de fase, com filtração em membranas (HEO *et al.*, 2012; MELO-GUIMARÃES *et al.*, 2013) e adsorção utilizando carvão ativado (COIMBRA *et al.*, 2016; ZBAIR *et al.*, 2017), com resultados satisfatórios, apresentando-se como métodos promissores na remoção de BPA em meio aquoso.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

As amostras de borra de café utilizadas nessa pesquisa como precursor carbonáceo para a produção do carvão ativado foram obtidas após o preparo da bebida de café em residências. Em seguida foram secas por 24 h a 110 °C em estufa da marca Nova Ética, modelo 400 - 5ND.

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTG)

O comportamento térmico da borra de café foi observado por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTG). A análise permite identificar as variações de massa que ocorrem no material devido a volatilização de componentes, decomposição, reação de oxidação e redução, entre outros processos. Tais mudanças de massa ocorrem em função da temperatura, estando o material sob atmosfera controlada.

A curva termogravimétrica foi obtida utilizando o analisador térmico DTG 60/60H da Shimadzu, em uma faixa de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 100 mL/min. A análise foi realizada no laboratório da Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG).

#### 4.1.2 Umidade

O teor de umidade (%) foi determinado de acordo com a metodologia de (SLUITER *et al.*, 2008a), utilizando a borra de café coletada logo após o preparo da bebida. Para isso, uma cápsula de porcelana foi colocada em estufa a  $105 \pm 5$  °C por aproximadamente 4h, até peso constante. Em seguida, a cápsula foi pesada e adicionou-se 2 gramas de borra de café úmida, submetendo a secagem em estufa a  $105 \pm 5$  °C por cerca de 4 h. Resfriou-se em dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Esta operação de aquecimento e resfriamento foi repetida até observar-se peso constante da amostra. A análise foi realizada em triplicata.

O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação 10.

$$\text{Umidade (\%)} = \left[ 1 - \frac{P_{\text{cápsula+borra seca}} - P_{\text{cápsula}}}{P_{\text{borra úmida}}} \right] \times 100 \quad (10)$$

#### 4.1.3 Cinzas

O teor de cinzas presente na borra de café foi determinado aplicando a metodologia de determinação de cinzas em biomassas do Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (SLUITER *et al.*, 2008b) com adaptação do tempo de aquecimento no forno mufla, de 24 h, para 3 h, sendo o processo repetido até se obter peso constante da amostra. (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017).

Para realização da análise, uma amostra de 1g de borra de café (base seca) foi condicionada a uma cápsula de porcelana, aferindo o peso da mesma previamente. Utilizando um bico de Bunsen e suporte com tela de amianto, a cápsula foi colocada sobre a chama até não haver mais liberação de fumaça e em seguida levou-se a um forno mufla a  $575 \pm 10$  °C por 3 h e então conferiu-se o peso. Este procedimento foi repetido até ser observado o peso constante da amostra. A análise foi realizada em triplicata, apresentando como resultado a média e o respectivo desvio padrão

O teor de cinzas da borra de café foi calculado a partir da Equação 11.

$$\text{Cinzas (\%)} = \left[ \frac{\text{Peso}_{\text{cápsula+cinzas}} - \text{Peso}_{\text{cápsula}}}{\text{Peso}_{\text{borra seca}}} \right] \times 100 \quad (11)$$

## 4.2 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

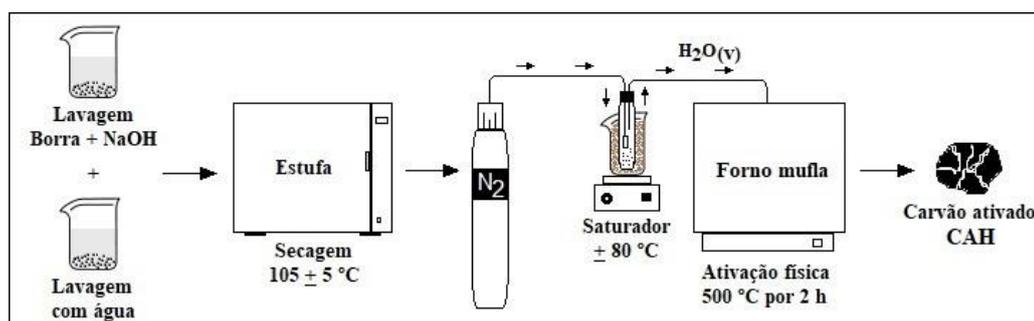
### 4.2.1 Ativação física

Para ativação física da borra de café, inicialmente a mesma foi lavada para remoção de impurezas e substâncias solúveis em água, utilizando uma solução de NaOH na concentração de 0,1 mol/L a uma temperatura de  $80 \pm 5$  °C sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, essa borra foi filtrada e enxaguada com água ultrapura também a uma temperatura entre  $80 \pm 5$  °C e posteriormente a temperatura ambiente ( $\pm 26$  °C) até pH da água de enxágue próximo do neutro. Em seguida, a borra de café foi seca em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 24 h.

Neste estudo, não foi realizada a etapa de carbonização, considerando a borra de café um precursor já carbonizado, uma vez que para produção de café torrado e moído, os grãos são submetidos a torrefação a uma temperatura variando de 180 a 240 °C. Logo, após o tratamento com NaOH 0,1 mol/L, a borra de café foi então ativada. Em um reator em quartzo inseriu-se o material precursor, acomodando-o no interior de um forno mufla com rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C, mantendo essa temperatura por um período de 2 horas na presença de vapor d'água.

Para carreamento do vapor d'água, utilizou-se um saturador, no qual manteve-se a água a uma temperatura de  $80 \pm 5$  °C e agitação magnética, borbulhando gás nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min, com uso de uma pedra porosa. Através de um conector, o vapor d'água formado foi arrastado para o interior do reator em um fluxo ascendente. Para manter a temperatura do saturador, foi utilizado um banho de areia. O carvão produzido foi denominado CAH. O processo de ativação física é esquematizado conforme a Figura 5.

Figura 5 - Esquema do processo de ativação física para produção de carvão ativado.

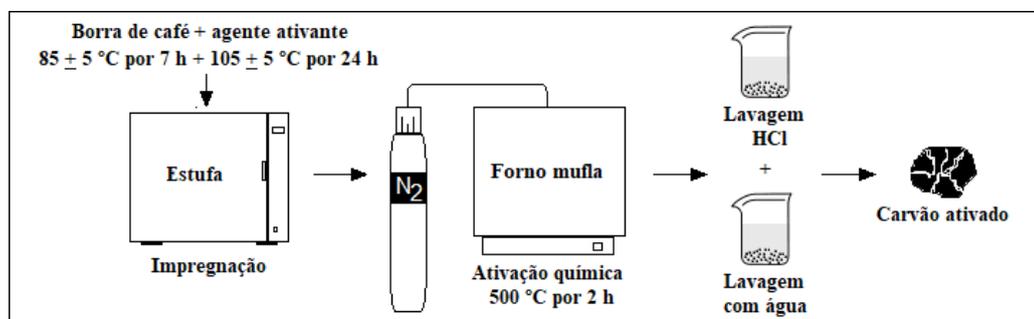


#### 4.2.2 Ativação química

No processo de ativação química, foi utilizado como agente ativante, cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e hidróxido de potássio (KOH), isoladamente, na proporção de impregnação de 2:1 (borra de café:agente). Para isso, dissolveu-se o agente ativante em 60 mL de água ultrapura e então colocado em contato com a borra, homogeneizando a mistura para que a solução atingisse toda amostra. A mistura foi submetida a uma temperatura de  $85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 7 h em estufa para incorporação do agente na matriz carbonácea e em seguida a temperatura foi aumentada para  $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5$  permanecendo por 24 h, conforme a metodologia utilizada por Boudrahem, Soualah e Aïssani-Benissad (2011).

Após o seu resfriamento, o percussor foi colocado em um reator em aço inox, acomodando o mesmo em um forno mufla e acoplado na tubulação de gás nitrogênio, conforme o esquema representado pela Figura 6. A ativação foi realizada com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantida por um período de 2 h sob fluxo de gás nitrogênio de 100 mL/min.

Figura 6 - Esquema do processo de ativação química para produção de carvão ativado.



Os carvões resultantes da ativação com os 3 diferentes agentes ativantes, foram lavados com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, sob agitação por 20 min, para remoção do agente ativante e, em seguida, com água ultrapura a temperatura em torno de  $85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , deixando em agitação por 20 minutos para desobstrução dos poros e em seguida com água a temperatura ambiente ( $\pm 26 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até pH próximo da neutralidade. Posteriormente, o carvão ativado foi mantido em estufa por 24 h a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  para secagem e então passado em uma peneira de 100 mesh (0,149 mm) para remoção do material fino formado, objetivando selecionar um carvão ativado de granulometria mais homogênea.

### 4.2.3 Rendimento

Determinou-se o rendimento de produção dos carvões ativados a partir da Equação 12.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left( \frac{M_c}{M_p} \right) \times 100 \quad (12)$$

Em que  $M_c$  é a massa de carvão ativado (g) referente ao material retido na peneira de 100 mesh e  $M_p$  a massa de precursor utilizada (g).

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS CARVÕES ATIVADOS

### 4.3.1 Análise Elementar

Os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio da borra de café dos carvões ativados foram determinados utilizando um analisador elementar orgânico FLASH 200 da Thermo Scientific. A análise foi realizada na Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG), que consiste na oxidação dos compostos orgânicos a uma temperatura de 900 °C, sob fluxo contínuo de gás oxigênio e gás hélio. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e separados por colunas específicas, sendo a detecção dos mesmos feita em função de suas condutividades térmicas e então convertidos em porcentagem de C, H, N e O.

### 4.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X dos materiais desenvolvidos foi realizada na Central Analítica, do Instituto de Química da UFG utilizando um difratômetro de raio X da marca SHIMADZU modelo DRX-6000. As amostras foram submetidas a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e tensão de 45 kV a temperatura ambiente. A velocidade de varredura utilizada foi de 2°/minuto e variação angular de 10° - 80° em uma faixa de  $2\theta$ .

### 4.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, varredura na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans. As amostras foram diluídas em KBr (1% em peso), sendo a mistura submetida a uma pressão de 6 toneladas para formação do disco de análise. A análise foi realizada na Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

### 4.3.4 Avaliação da área e porosidade das amostras por adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ à temperatura de 77 K.

A área superficial específica e a porosidade dos adsorventes produzidos foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio (-196 °C) em uma faixa de pressão relativa de  $10^{-6}$  a 1, utilizando o equipamento ASAP 2020 Plus da Micromeritics. A amostra foi previamente tratada a 250 °C sob fluxo de Nitrogênio. A área superficial foi determinada empregando-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938). O volume total de poros foi obtido da isoterma de dessorção a partir do volume de  $\text{N}_2$  dessorvido na pressão relativa de 0,95. Área de microporos foi calculada utilizando método *t-plot* e o diâmetro médio e a distribuição dos poros foram determinados pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). A análise foi realizada na Central Analítica, do Instituto de Química da UFG.

### 4.3.5 Determinação do potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

O potencial de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) foi determinado pelo “experimento dos 11 pontos” (PARK; REGALBUTO, 1995). O procedimento consistiu em colocar 50 mg do material adsorvente em contato com 20 mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol/L) ajustando 11 condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Para ajuste dos valores de pH, foi utilizado HCl e NaOH na concentração de 0,1 mol/L. As soluções contendo os carvões ativados foram submetidas a agitação por 24 h e ao final filtradas, com uso de filtro quantitativo de seringa, para então determinar o pH final das misturas. O  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foi determinado plotando-se um gráfico de pH final *versus* pH inicial, que corresponde à faixa em que o pH final se mantém constante

independentemente do pH inicial, tendo a superfície do material o comportamento de um tampão.

#### **4.4 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO**

Testes preliminares de adsorção de BPA foram realizados com a borra de café, com os adsorventes produzidos com o objetivo de determinar os respectivos desempenhos adsortivos e selecionar dentre os carvões ativados, o melhor para os estudos subsequentes. Para fins de comparação foi utilizado também um carvão comercial da marca Synth (CAC).

##### **4.4.1 Preparo da solução estoque de BPA e varredura do comprimento de onda da solução**

Para os ensaios, uma solução estoque de Bisfenol-A (Sigma-Aldrich 97%) foi preparada na concentração de 100 mg/L, solubilizado em água destilada. O BPA foi submetido a um banho de ultrassom por 40 min em água destilada para auxiliar na solubilização do reagente. Em seguida a solução foi colocada em agitação com barra magnética em placa de agitação com aquecimento a  $40 \pm 5$  °C por 4 h (ZBAIR *et al.*, 2017).

A varredura de BPA foi realizada por Espectrofotometria na região do Ultravioleta Visível (UV/Vis), utilizando um espectrofotômetro da Bel Engineering, modelo M51. Uma varredura na solução estoque (100 mg/L) foi realizada no comprimento de onda de 190 a 400 nm, afim de identificar a melhor faixa de trabalho e a determinação da absorbância necessária para quantificação do BPA após processo adsortivo. Para as leituras, foi utilizada cubeta de microanálise em quartzo (10 mm/1 mL).

##### **4.4.2 Eficiência de adsorção**

Ensaio preliminares de adsorção foram realizados com os adsorventes produzidos com o objetivo de determinar o melhor dentre os testados. Para fins de comparação, foi utilizado também a borra de café e o carvão comercial da marca Synth (CAC). Os experimentos foram realizados em duplicata com adição de 10 mg de adsorvente e 10 mL de solução de BPA (30 mg/L), pH = 5,65 (pH normal da solução), colocados em frascos de 25 mL e mantidos sob agitação por 24 h em shaker orbital da Lab Companion, modelo SI-300R, rotação de 180 rpm e temperatura ambiente ( $\pm 26$  °C). As amostras foram filtradas com filtro quantitativo de seringa

e a leitura da concentração remanescente de BPA foi realizada em espectrofotômetro da Bel Engineering, modelo M51, no comprimento de onda máximo de 283 nm. A eficiência de remoção foi determinada pela Equação 14.

$$\text{Remoção de BPA (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (14)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial de BPA no tempo zero (mg/L) e  $C$  a concentração remanescente após o ensaio de adsorção (mg/L).

#### 4.4.3 Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial no processo de adsorção foi avaliado para valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10 ajustados com HCl ou NaOH 0,1 mol/L utilizando a concentração inicial de BPA de 30 mg/L. Para isso, 10 mg do adsorvente foi colocado em contato com 10 mL das soluções utilizando frascos de 25 mL e mantidos sob agitação em shaker orbital modelo SI-300 R da marca Lab Companion por 24 h, rotação de 180 rpm e temperatura ambiente  $\pm 26$  °C. Ao fim do período de análise, as amostras foram filtradas com filtro quantitativo de seringa e a leitura da concentração remanescente de BPA realizada em espectrofotômetro da Bel Engineering, modelo M51, no comprimento de onda de 283 nm.

### 4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados cinéticos de adsorção e o tempo de equilíbrio do carvão ativado de melhor desempenho adsorativo foi obtido para concentrações iniciais de 5, 20 e 30 mg/L, utilizando frascos Erlenmeyer de 125 mL, cada um contendo 100 mL de cada solução de BPA e 10 mg da amostra CAZn, selecionada na adsorção preliminar. Os frascos foram colocados sob agitação em shaker orbital da Lab Companion, modelo SI-300 R, rotação de 180 rpm e temperatura ambiente de  $\pm 26$  °C.

Após os tempos pré-determinados, entre 15 min e 24 h, as alíquotas foram retiradas e filtradas com filtro quantitativo de seringa e a leitura da concentração remanescente de BPA realizada em espectrofotômetro UV/Vis.

Os dados do estudo cinético de adsorção de BPA foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, conforme as equações 2 e 4 da seção 3.2.4. O ajuste

aos modelos foi avaliado por meio dos parâmetros de quantidade adsorvida de BPA por grama de carvão ( $q_e$ ), fator de correlação linear ( $R^2$ ) e as constantes  $K$  dos modelos aplicados.

## 4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para determinar a natureza do processo de adsorção da amostra CAZn, aplicou-se os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich a partir dos dados de equilíbrio obtidos no ensaio de adsorção de BPA.

Para os ensaios de equilíbrio em batelada, 10 mg do adsorvente CAZn foi colocado em contato com 50 mL de solução BPA nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg/L, em frascos Erlenmeyer de 125 mL. As misturas foram submetidas a agitação por 24 h em shaker orbital, a 180 rpm e temperatura ambiente  $\pm 26$  °C. Atingido o tempo de equilíbrio, as amostras foram filtradas e a concentração remanescente de BPA foi determinada em espectrofotômetro UV/Vis.

A quantidade de BPA adsorvida foi determinada pela Equação 6 (seção 3.2.5). A partir dos dados de equilíbrio, plotou-se um gráfico  $q_{eq}$  versus  $C_{eq}$  e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich.

## 5 RESULTADOS OBTIDOS E ESPERADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ

Para a caracterização da borra de café analisou-se os parâmetros de umidade, cinzas e comportamento térmico. Por ser um resíduo que não possui de umidade natural, pois para sua produção o mesmo passa por um processo de lixiviação e solubilização dos agentes da cafeína, agentes flavorizantes e edulcorantes em meio aquoso, o ensaio foi realizado com amostras de borra coletadas logo após o preparo da bebida de café. O ensaio foi realizado em triplicata, apresentando um teor médio de umidade de 70%.

Inicialmente, antes das etapas de preparo da borra para os processos de ativação, a mesma foi seca em estufa até peso constante. O ensaio de umidade foi realizado para obtenção da base seca das amostras, assim os preparos posteriores dispensaram a secagem prévia da borra, uma

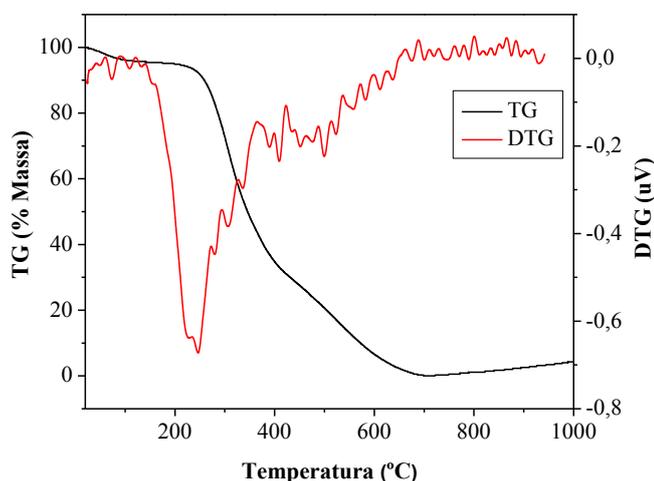
vez que os mesmos ocorreram em meio aquoso, sendo necessário conhecer o teor de umidade da borra de café para quantificação da massa necessária em cada etapa.

O ensaio de cinzas da borra de café foi realizado em triplicata, apresentando um teor médio 1,8% (base seca), próximo ao percentual de 2% observado por Guzmán *et al.* (2013). Caetano, Silvia e Mata (2012) encontraram em amostras de borra de café teor de cinzas de 1,43%, enquanto que Mussatto *et al.* (2011) obtiveram 1,6% de cinzas. Baixos teores de cinzas são favoráveis ao rendimento na produção de carvão ativado e na sua aplicação para remoção de compostos químicos, pois esta fração de minerais causam um efeito deletério sob o processo de adsorção (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

A análise termogravimétrica da borra de café, representada pelas curvas de TG/DTG da Figura 7, indicam a ocorrência bem definida de um evento de perda de massa, entre 200 °C e 650 °C, relativa a liberação de compostos voláteis. Na região de temperatura abaixo de 200 °C ocorre um evento de perda de massa, porém não muito definido, atribuído a perda de água ocluída à superfície nos poros ou adsorvida na superfície da amostra (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). A pequena quantidade residual de massa da amostra que permanece acima de 700 °C, indica o baixo teor de cinzas da borra de café.

Yang *et al.* (2007) realizaram um estudo de caracterização de hemicelulose e celulose, duas substâncias presentes na composição da borra de café, tais estruturas remanescem mesmo após a torrefação na temperatura de 180 a 240 °C. Os autores observaram que essas substâncias sofrem degradação de 220 a 315 °C e 315 a 400 °C respectivamente, sendo que uma parcela de cerca de 20% da hemicelulose se decompõe por completo em temperaturas de até 900 °C. Já a celulose apresenta degradação total até 400 °C.

Figura 7 - Análise termogravimétrica da borra de café sob fluxo e N<sub>2</sub>.



## 5.2 PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Para ativação física da borra de café, a mesma passou por uma lavagem com solução de NaOH 0,1 mol/L, em seguida com água ultrapura a  $85 \pm 5$  °C e a temperatura ambiente, buscando alcançar um pH mais próximo do neutro. Entretanto, foi observado uma estabilidade do pH da água de lavagem em torno de 9,0, não se verificando variações após sucessivas lavagens. Assim, buscando um menor consumo de água durante o processo, lavagens posteriores ocorreram até aproximação deste valor de pH.

A temperatura de ativação foi de 500 °C, região de temperatura em que já ocorreu as maiores perdas de massa da borra de café, como se pode observar na análise termogravimétrica, representada na Figura 7. Embora a temperatura mínima na ativação física seja de 800 °C, buscou-se neste estudo, avaliar o emprego de uma menor temperatura e conseqüentemente um menor gasto energético na produção dos carvões ativados, avaliando o desempenho dos mesmos no processo de adsorção.

Na ativação química, a temperatura de ativação também foi de 500 °C e as proporções de impregnação da borra de café foram 2:1 (borra de café:agente de ativação) para os três adsorventes produzidos, justificado pelo menor gasto com produtos químicos no processo. Além de reduzir custos, o uso moderado de agentes ativantes contribui com uma menor geração de resíduos na produção bem como gastos para disposição final destas substâncias químicas. Ao final do processo, os carvões foram lavados com solução de HCl 0,1 mol/L e em seguida com água ultrapura a  $85 \pm 5$  °C e a temperatura ambiente. Neste processo, o pH da água de lavagem se estabilizou como moderadamente ácido, ficando em torno de 5,0.

Inicialmente, ambos os processos de ativação foram realizados com um reator em quartzo (Figura 8), entretanto, durante a ativação química foi observado um ataque químico ao reator, devido a oxidação da matéria orgânica da borra de café, que ocorre entre temperaturas de 200 e 500 °C, já que, nesta etapa, o resíduo não passou por nenhum tipo de pré-tratamento, sendo a borra impregnada e então submetida a ativação. A mistura de ácidos orgânicos e inorgânicos, associados a altas temperaturas provocam ataques à matriz do quartzo (VEGLIÓ *et al.*, 1998). Assim, para uma segunda etapa de produção pelo processo químico foi construído um reator em aço inox grau alimentício (Figura 9), evitando a ocorrência de interações ou ataque ao material carbonáceo.

Figura 8 - Reator em quartzo utilizado na produção de carvão ativado por ativação física.



Figura 9 - Reator em aço inox utilizado na produção de carvão ativado por ativação química.



### 5.2.1 Rendimento

Para determinar o rendimento de produção dos carvões ativados produzidos, foi considerada a massa após seleção do material utilizando uma peneira de 100 mesh (0,149 mm), desprezando assim a parcela de finos. Para o CAH, foi observado apenas rendimento pós ativação, pois considerando que no processo de produção de café para consumo o mesmo passa por um processo de torrefação, que pode variar de 180 a 240 °C, neste estudo não foi realizada a etapa de carbonização.

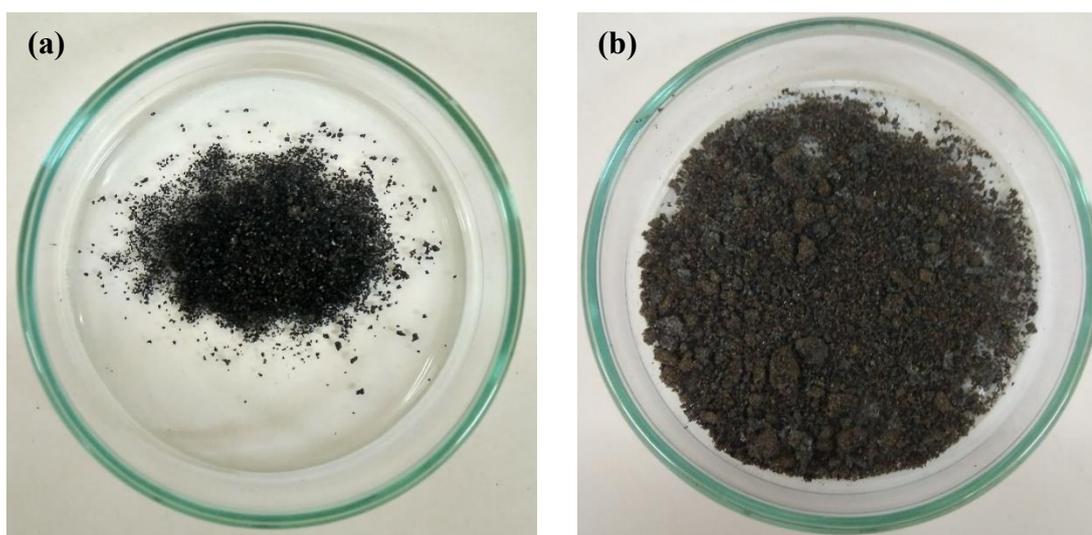
Na ativação física, o rendimento de carvão produzido da borra de café foi em torno de 20%, enquanto que na ativação química este rendimento foi de 40% para o CAZn, 24% para o CAKC e 5,2% para o CAK. Aznar (2011) avaliou o rendimento de carvão produzido de grãos de café a partir dos dois métodos de ativação. O autor obteve rendimentos variando de 12 a 18 % na ativação física, enquanto que na química este rendimento foi de 35 a 50%. Segundo Marsh e Rodrigues-Reinoso (2006) uma das vantagens da ativação química é o maior rendimento de produção quando comparado ao método físico.

Observa-se no processo de ativação química rendimentos inferiores ao esperado para os carvões ativados com  $K_2CO_3$  e KOH. Um dos fatores que afetam o rendimento da produção de carvão é o efeito gerado pelo agente ativante. Gao *et al.* (2015) verificaram que quanto mais drástica a desidratação e despolimerização, menor será o rendimento devido a maior perda de massa do

precursor. Bases fortes, como o KOH, causam alterações mais drásticas no material, explicando assim o menor rendimento quando comparado aos demais agentes ativantes utilizados. O carbonato de potássio embora seja um sal, quando em água forma uma solução fortemente alcalina ( $\text{pH} = \pm 12$ ), provocando também maiores perdas de massa da borra de café.

Durante a produção do carvão ativado com KOH houve um acúmulo de material no topo do reator, cerca de 70% de todo material presente no reator ao final do processo. Tal material não apresentou similaridade com o produzido na área de ativação do reator, como pode-se observar na Figura 10. Assim esta parcela de 70% foi então desprezada e outras ativações foram realizadas por mais três vezes. Entretanto o mesmo evento se repetiu, contribuindo com a baixa produção de carvão ativado. Diante dos resultados, o carvão ativado com KOH foi desprezado não sendo aplicado aos estudos subsequentes, assim como o CAKC devido ao baixo rendimento de produção apresentado.

Figura 10 - (a) Carvão ativado com KOH, (b) Material retido no topo do reator de ativação.



## 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

### 5.3.1 Análise Elementar

A análise elementar da borra de café e dos carvões ativados CAZn e CAH foi realizada para determinação da composição química das amostras. Para fins de comparação o carvão comercial da marca Synth também foi analisado. Na Tabela 1 são apresentados valores percentuais dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos materiais analisados.

Tabela 1 - Análise elementar da borra de café e dos carvões ativados CAZn, CAH e CAC.

Adsorventes	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)
Borra de café	53,9	1,7	7,9	36,5
CAZn	90,2	2,3	2,5	5,0
CAH	80,2	3,1	3,1	13,6
CAC	85,2	1,2	0,0	13,6

\*Determinado por diferença.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se um aumento nos teores de carbono em ambos os carvões produzidos e próximos ao teor do carvão comercial (85,2%). A maior variação foi observada na amostra CAZn, com um acréscimo de 36,3 pontos percentuais em relação a borra de café, apresentando um teor de 90,2% de carbono e em seguida a amostra CAH, com incremento de 26,3 pontos percentuais, resultando em 80,2% de carbono em sua estrutura.

O aumento nos teores de carbono é resultante da liberação dos compostos voláteis que ocorrem nos processos de ativação, com a eliminação de heteroátomos. O emprego de altas temperaturas durante o processo provoca a quebra das ligações químicas menos estáveis presentes na matriz carbonácea. Conseqüentemente, a rede estrutural é reorganizada se tornando mais carbonácea (NOWICKI, 2016).

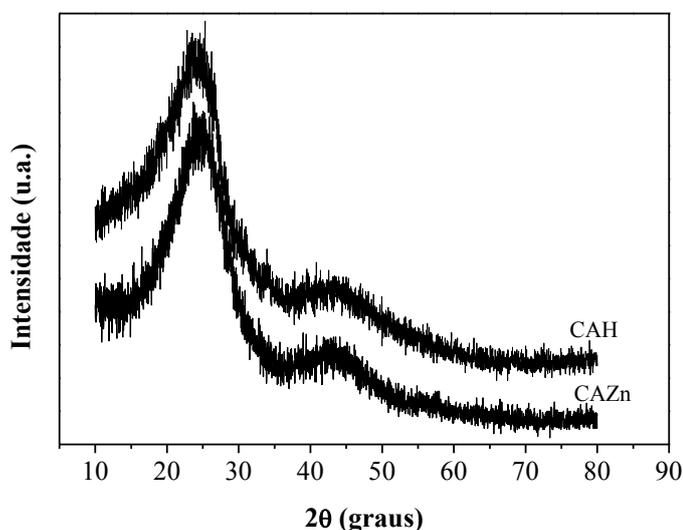
Observa-se também a redução nos teores de nitrogênio e oxigênio nos dois carvões ativados produzidos, resultante da decomposição da matéria orgânica presente na borra de café, liberando compostos voláteis constituídos principalmente de nitrogênio e oxigênio. Em processos de ativação química, a perda de oxigênio também está relacionada as reações de desidratação do material precursor, isso devido aos agentes ativantes empregados (PARK *et al.*, 2013; OZDEMIR *et al.*, 2014; PRAUCHNER; SAPAG; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2016). Tal fato justifica a amostra de CAZn ter apresentado maior redução no teor de oxigênio (31,5 pontos percentuais) quando comparado a amostra CAH, produzida por ativação física, com 22,9 pontos percentuais a menos de oxigênio que o material precursor.

Assim como oxigênio e nitrogênio, o hidrogênio também é eliminado na forma de compostos voláteis no processo de ativação. Entretanto, observa-se nos carvões ativados produzidos, um aumento no teor de hidrogênio quando comparados ao teor da borra de café (1,7%). Durante o processo de ativação sob atmosfera controlada, pode haver concentração de hidrogênio, pois na estrutura do grafeno ativado, o carbono encontra-se ligado ao hidrogênio enquanto que o não ativado liga-se ao oxigênio (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

### 5.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

A estrutura formada no processo de ativação dos carvões ativados CAZn e CAH está representada pelos difratogramas de raios X mostrados na Figura 11. Para ambos os materiais, observa-se uma formação típica de uma estrutura de carbonos dispostos aleatoriamente, com exibindo bandas largas em torno de  $2\theta = 24,5^\circ$  e  $2\theta = 42^\circ$  correspondentes às reflexões da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados (SCHETTINO JUNIOR *et al.*, 2007; GAO *et al.*, 2015).

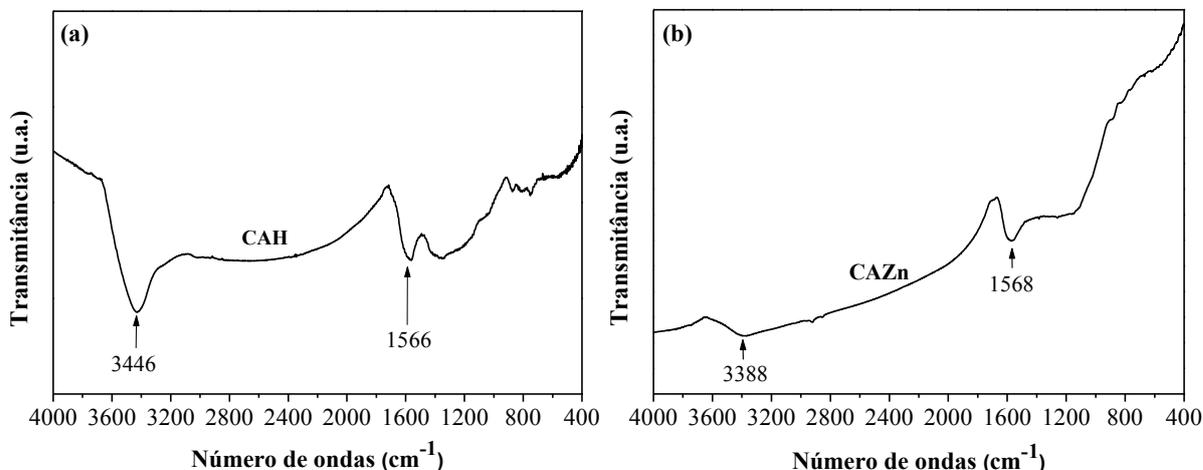
Figura 11 - Difratomogramas de raios X dos carvões ativados CAH e CAZn.



### 5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização das estruturas orgânicas presentes na superfície dos carvões ativados foi realizada por análise de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Na Figura 8 são mostrados os espectros FTIR do CAZn (Figura 12a) e do CAH (Figura 12b) que foram interpretados segundo os autores Silverstein *et al.* (2013).

Figura 12 - Espectros FTIR dos carvões ativados CAH (a) e CAZn (b) produzidos a partir da borra de café, destacando as suas principais bandas de sua estrutura.



As bandas apresentadas em  $3388\text{ cm}^{-1}$  e  $3446\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas às vibrações de estiramento O-H devido à adsorção de água. Observa-se também bandas em  $1568\text{ cm}^{-1}$  e  $1566\text{ cm}^{-1}$ , que se referem à ligação de C=C de anéis grafenizados não completamente oxidados. Assim, os espectros resultantes indicam que o processo de ativação resultou em materiais carbonáceos, o desejável na produção de carvão ativado. Resultados semelhantes foram relatados na literatura por diferentes autores que também obtiveram carvão ativado produzido a partir da borra de café (MA; OUYANG, 2013; KEMP *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2015 ).

### 5.3.4 Avaliação da área e porosidade das amostras por adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ à temperatura de 77 K.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77 K do carvão CAZn e a distribuição de tamanho de poros são apresentadas na Figura 13a e 13b respectivamente. Para fins de comparação, a análise também foi realizada com o carvão comercial, conforme a Figura 14a e 14b.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas dos adsorventes são do tipo IV, características de materiais mesoporosos, com contribuição de microporos, uma vez que há formação de histerese em baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,2$ ). O carvão CAZn apresenta uma histerese estreita (Figura 13a), com baixa variação na quantidade de  $\text{N}_2$  adsorvido com o aumento da pressão relativa ( $P/P_0$ ), indicando a formação de um carvão microporoso, devido a maior presença de microporos na estrutura do material quando comparado ao adsorvente CAC (Figura 13a) (CALVO-MUÑOZ *et al.*, 2016).

Ainda de acordo com a IUPAC, a histerese do adsorvente CAZn classifica-se como tipo H4, típica de materiais carbonáceos com poros estreitos em formato de fenda e com a presença de microporos. Já o CAC apresentou uma histerese do tipo H3, caracterizada por dois ramos da isoterma relativamente à vertical, associada a agregados não rígidos de partículas e forma de placa e poros tipo fenda.

Analisando a distribuição de tamanho de poros dos carvões, o maior volume de poros da amostra CAZn apresenta diâmetro aproximado de 20 Å (Figura 13b), correspondente a microporos segundo a classificação da IUPAC. O adsorvente apresenta ainda uma distribuição mais ampla de mesoporos de diâmetro entre 30 e 50 Å. Para o carvão CAC o maior volume de poros corresponde aqueles com diâmetro entre 35 e 40 Å, classificados como mesoporos e com uma ampla distribuição entre 30 e 50 Å de diâmetro (Figura 14b).

Figura 13 - (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> para o adsorvente CAZn e (b) Distribuição dos poros.

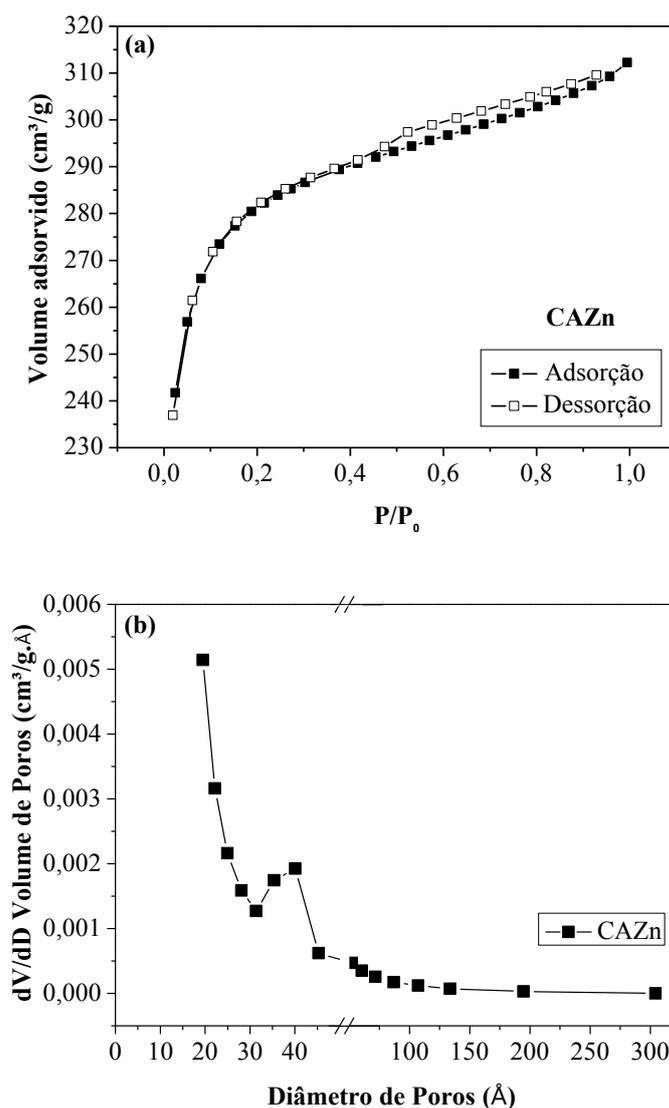
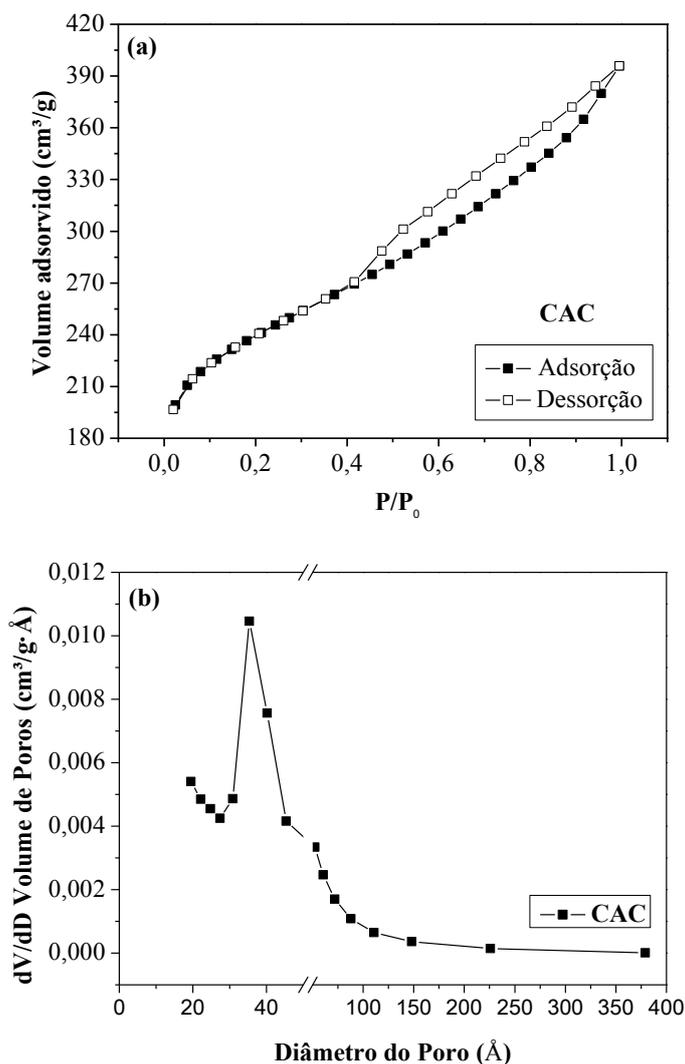


Figura 14 - (a) Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> para o adsorvente CAC e (b) Distribuição dos poros.

Os valores obtidos de área superficial específica, área de microporos, volume total de poros, volume de micro e mesoporos e diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Área superficial, volume e diâmetro médio de poros dos adsorventes CAZn e CAC.

Adsorventes	Área Superficial <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos <sup>(b)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros <sup>(c)</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de microporos <sup>(d)</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Volume de mesoporos <sup>(e)</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros <sup>(f)</sup> (Å)
CAZn	1.038,51	820,09	0,481	0,339	0,142	35,123
CAC	869,19	505,89	0,598	0,212	0,386	47,263

<sup>(a)</sup> calculada pelo método BET / <sup>(b)</sup> calculado pelo método *t-plot* área / <sup>(c)</sup> calculado em p/p<sub>0</sub> = 0,95 / <sup>(d)</sup> calculado pelo método *t-plot* volume / <sup>(e)</sup> calculado pela diferença entre volume total de poros e de microporos / <sup>(f)</sup> calculado pelo método BJH.

Como apresentado na Tabela 2, o carvão CAZn mostrou uma área superficial específica superior em 16,30% a área do carvão comercial e próxima à valores relatados na literatura,

como Bouchenafa-Saïb *et al.* (2014) que produziram carvão ativado de borra de café utilizando  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$  a uma temperatura de  $600^\circ C$  por 1 h e obtendo áreas superficiais específicas de 1020 e  $910\text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente.

Já Laksaci *et al.* (2017), também utilizando borra de café, realização ativação com KOH e alcançaram uma área superficial de  $1348\text{ m}^2/\text{g}$ . Entretanto, além de ter utilizado uma temperatura de ativação de  $800^\circ C$  por 1h, os autores utilizaram uma rampa de aquecimento de  $5^\circ C/\text{min}$ , cinco vezes mais lenta que a utilizada neste estudo pelos autores anteriormente citados, implicando assim em maiores gastos de energia e com gás para atmosfera inerte. Analisando a área de microporos, a mesma representa cerca de 80% de toda área total, atribuindo ao CAZn uma característica de um carvão microporoso.

Para o carvão CAH, as isotermas não foram plotadas pois o mesmo apresentou uma área superficial específica relativamente baixa, de  $3,78\text{ m}^2/\text{g}$ , indicando uma estrutura carbonácea com poros rudimentares. Dessa forma o processo de adsorção/dessorção de  $N_2$  não ocorre por completo, resultando em uma isoterma aberta.

Rodríguez *et al.* (2017) também utilizando borra de café, produziram um carvão por ativação física de área superficial específica de  $464\text{ m}^2/\text{g}$ . Os autores submeteram a borra de café ao processo de carbonização a uma temperatura de  $500^\circ C$  por 1 h e em seguida a ativação com vapor d'água a  $800^\circ C$  por 30 min. Tehrani, Aznar e Kiroos (2015) utilizando uma temperatura de  $600^\circ C$  por 1 h para carbonização da borra e  $600^\circ C$  por 2 h para ativação, obtiveram um material com área superficial específica de  $567\text{ m}^2/\text{g}$ . Comparando os resultados da literatura, observa-se na produção do CAH, que a ausência da etapa de carbonização e emprego de temperatura abaixo da mínima usual em processos de ativação física podem ter resultado em uma ativação ineficiente e, conseqüentemente, em uma baixa área superficial.

## 5.4 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

### 5.4.1 Preparo da solução estoque de BPA e varredura do comprimento de onda da solução

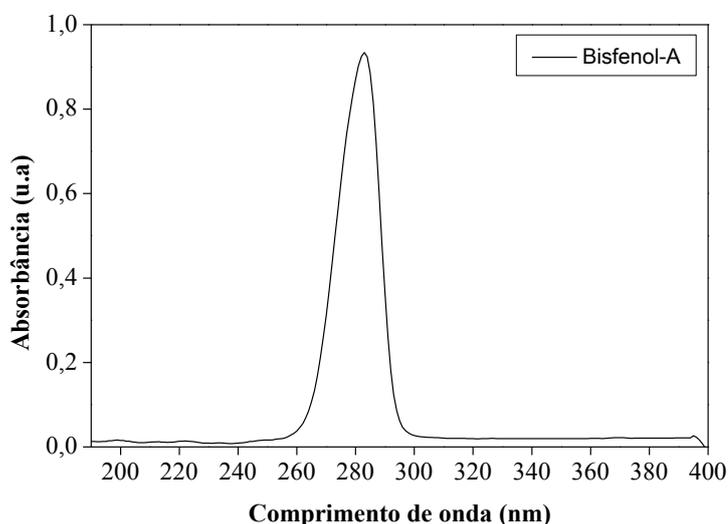
Várias pesquisas relacionadas a remoção de BPA a partir de processos adsorptivos usam como método de detecção a Espectrofotometria na região do Ultravioleta Visível (UV/Vis), havendo também o emprego da cromatografia gasosa. No entanto, dentre os trabalhos que utilizam a

técnica UV/Vis, observa-se a ausência de um comprimento de onda fixo para realização das análises, uma vez que o mesmo pode variar de acordo com a resposta de cada equipamento.

Zbair *et al.* (2017), por exemplo, utilizaram carvão ativado de casca de nozes de argan para remoção de BPA, realizando as medições de absorvância no comprimento de onda em 274 nm durante os ensaios de adsorção. Liu *et al.* (2018) testaram a adsorção de BPA a partir de carvão mesoporoso modificado quimicamente, utilizando o comprimento de onda de 278 nm para leitura das concentrações finais do poluente. Kamaraj, Satheesh e Rajeshwari (2017) aplicando carvão ativado produzido a partir da casca de *Ficus benghalensis*, trabalharam com o comprimento de onda máximo de 276 nm para verificação da capacidade de adsorção de BPA do adsorvente empregado.

Diante as divergências metodológicas quanto às análises UV/Vis para quantificação de BPA em meio aquoso, uma varredura na solução padrão (100 mg/L) foi realizada no comprimento de onda de 490 a 200 nm (Figura 11), afim de identificar a melhor faixa de trabalho para determinação das absorvâncias e quantificação do BPA remanescente após os ensaios de adsorção.

Figura 11 - Espectro UV-Vis do BPA, com pico máximo no comprimento de onda de 283 nm.



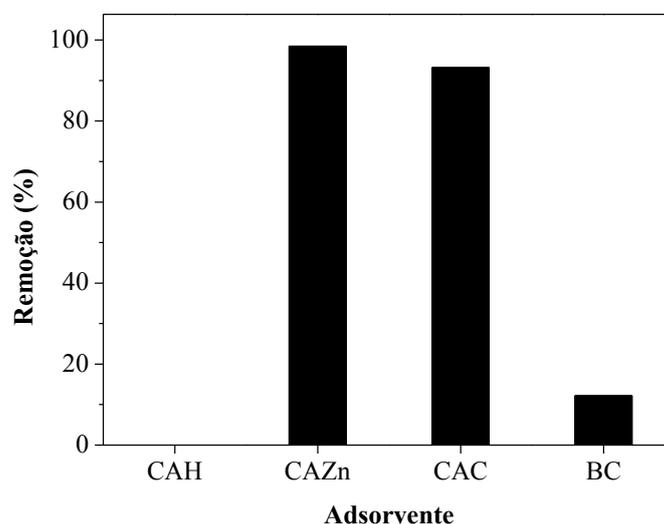
O espectro de absorção apresentado na Figura 11 indica a presença uma banda estreita e bem definida, com absorção máxima no comprimento de onda em 283 nm, o qual foi escolhido para realização dos testes de adsorção, comprimento de onda esse também detectado por Arampatzidou *et al.* (2017), em seu estudo de remoção de BPA utilizando carvão ativado de casca de batata e dois carvões comerciais. A variação no comprimento de onda máximo pode ocorrer devido a desvios instrumentais e/ou químicos, uma vez que diferentes solventes podem

ser empregues para preparo das soluções de BPA, tais como etanol e metanol, que podem resultar em variações nos espectros de absorção. Buscando evitar efeitos semelhantes, e eliminar a interação de outros reagentes, a solução padrão foi preparada apenas em água destilada conforme detalhado no item 4.4.1.

#### 5.4.2 Eficiência de adsorção do BPA

Os resultados obtidos a partir do ensaio preliminar de adsorção utilizando a borra de café e os adsorventes CAH e CAZn são apresentados na Figura 12. Analisando o comportamento de adsorção preliminar, o carvão produzido por ativação física (CAH) não apresentou capacidade adsorptiva de BPA. Já o adsorvente CAZn removeu cerca de 98% do poluente em estudo, com uma eficiência maior que a do carvão comercial utilizado para comparação. Quanto ao material precursor, borra de café (BC), a capacidade de remoção foi baixa quando comparada aos demais, em torno de 12%, o que inviabiliza o uso do mesmo como bioadsorvente para remoção de BPA, sendo assim necessário o emprego de modificações em sua estrutura, empregando por exemplo processos de ativação, conforme estudado neste trabalho.

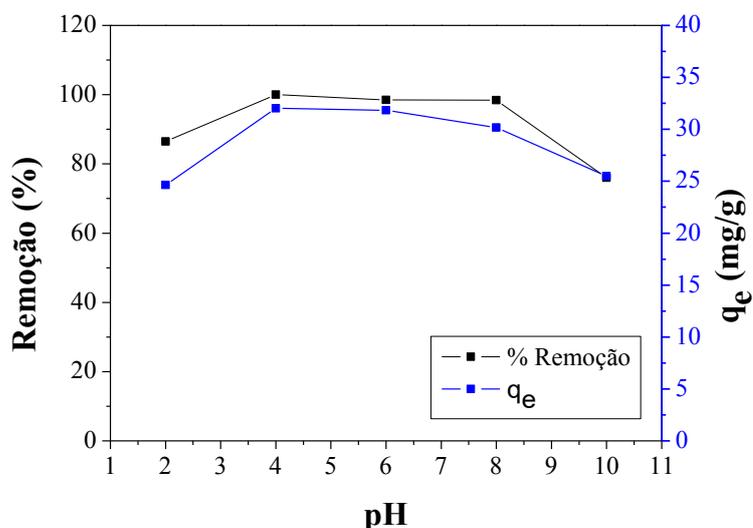
Figura 12 - Avaliação da eficiência de remoção (%) de BPA empregando como adsorventes: CAZn, CAH, CAC e BC.



#### 5.4.3 Efeito do pH inicial e Potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )

Para avaliar o efeito do pH inicial no processo de remoção de BPA, um ensaio de adsorção foi realizado com valores de pH de 2, 4, 6, 8 e 10. Na Figura 13 tem-se a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e a eficiência de remoção (%) de BPA da amostra CAZn de acordo com a variação dos valores iniciais de pH.

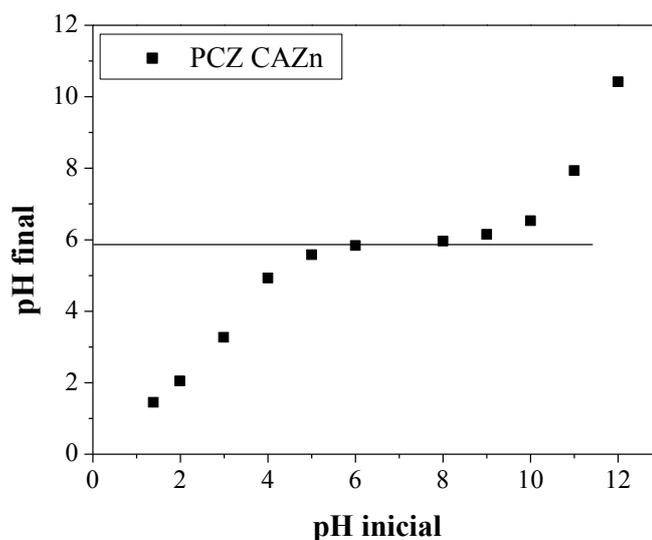
Figura 13 - Efeito do pH inicial na adsorção de BPA da amostra CAZn.



Para a amostra CAH, mesmo alterando o pH do meio, o adsorvente não apresentou capacidade adsorptiva, que pode estar relacionado ao fato do mesmo ter apresentado uma baixa área superficial específica, conforme discutido no item 5.3.4. Logo, para este adsorvente não foi realizado o estudo de potencial de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Já para o carvão CAZn, a capacidade de adsorção no tempo de 24 h apresentou pouca variação na faixa de pH analisada, sendo cerca de 32 mg/g em pH 4 e 6 e 30 mg/g em pH 8. Observa-se também que para os valores de pH inicial de 2 e 10 a capacidade de adsorção foi levemente reduzida, ficando próxima de 25 mg/g.

Tal resultado é consistente aos encontrados por Zbair *et al.* (2017) utilizando carvão ativado de casca de nozes de argan e Wirasnita *et al.* (2014) utilizando como adsorvente carvão ativado de bagaço do fruto de palma, os quais observaram que o processo de adsorção é favorecido na faixa de pH de 2 a 8 e a partir de 9 a capacidade adsorptiva dos materiais é reduzida. Karamaj *et al.* (2017) testaram a adsorção de BPA em carvão ativado de casca da árvore *Ficus bengalensis*, obtendo melhor eficiência de remoção em pH de 6 a 8, quando comparada a faixa de 3 a 5 e de 9 a 11.

Ao avaliar o efeito da variação dos valores iniciais de pH, outro importante estudo realizado foi a determinação do ponto de carga zero do material adsorvente empregado no processo de adsorção. A partir do  $pH_{PCZ}$  é possível determinar o comportamento do material em termos de carga superficial. Na Figura 14 tem-se o potencial de carga zero do CAZn.

Figura 14 - Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para o adsorvente CAZn.

A amostra CAZn apresentou um  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 5,84. Logo, para valores de pH inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  o adsorvente apresenta uma superfície carregada por cargas positivas e quando superior, por cargas negativas. Entretanto, além da funcionalização do adsorvente, o pH também induz o comportamento do adsorvato. O BPA possui  $\text{pK}_a$  variando de 9,6 a 10,2 (YOON *et al.*, 2003), ou seja, para valores de pH neste intervalo o poluente é desprotonado, perdendo íons  $\text{H}^+$  para o meio com a consequente formação de ânions. Já em meio ácido ocorre a protonação das moléculas de BPA com íons  $\text{H}^+$ , e consequentemente ocorre a predominância de ocorrência de moléculas neutras na solução.

Em pH 9 o CAZn encontra-se com carga superficial negativa, uma vez que o pH do meio é superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do material, o que justifica a redução da sua capacidade adsortiva de BPA devido a repulsão eletrostática que ocorre entre as cargas do carvão e do adsorvato. Já para valores de pH próximos ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a densidade de carga superficial do adsorvente é nula, o que aumenta a interação da superfície do adsorvente com a da dispersão de BPA, assim favorecendo sua adsorção (ZBAIR *et al.*, 2017).

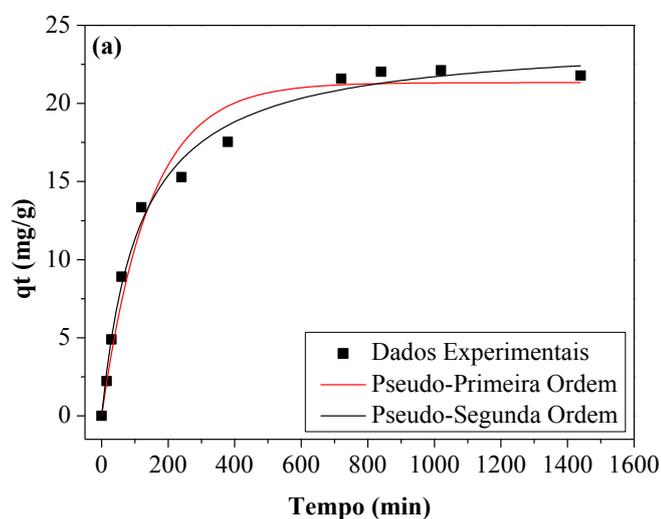
Embora para valores de pH 2 e 9 tenha sido observado uma redução na capacidade adsortiva da amostra CAZn, tal redução não ocorre de forma brusca, indicando que a contra carga íon não é fator determinante no processo de adsorção, havendo outros mecanismos de influência como por exemplo, área superficial.

## 5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO BPA

Para análise do comportamento de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente, bem como a eficiência do processo, os dados cinéticos foram ajustados aplicando-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma não linearizada. Os ajustes foram feitos a partir dos dados experimentais  $q_t$  e  $q_e$  obtidos nos ensaios. Na Figura 15 são apresentadas os dados experimentais e as curvas ajustadas aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem nas concentrações de 5, 20 e 30 mg/L de BPA respectivamente, utilizando como adsorvente a amostra CAZn.

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a cinética de adsorção para as três situações estudadas é relativamente lenta, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 720 min (12 h) de ensaio. Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros cinéticos de adsorção obtidos a partir das curvas de ajustes, bem como a quantidade de BPA adsorvida pelo CAZn, calculada experimentalmente e os coeficientes de correlação ( $R^2$ ).

Figura 15 - Cinética de adsorção de BPA em CAZn para concentrações iniciais de (a) 5 mg/L, (b) 20 mg/L e (c) 30 mg/L e os respectivos ajustes aos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



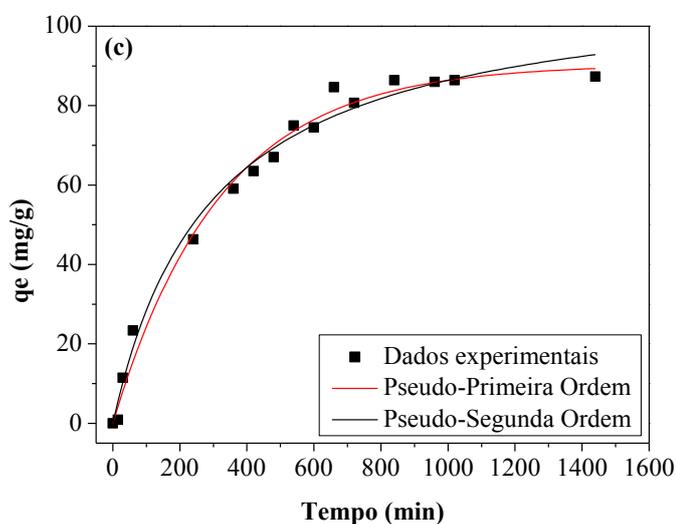
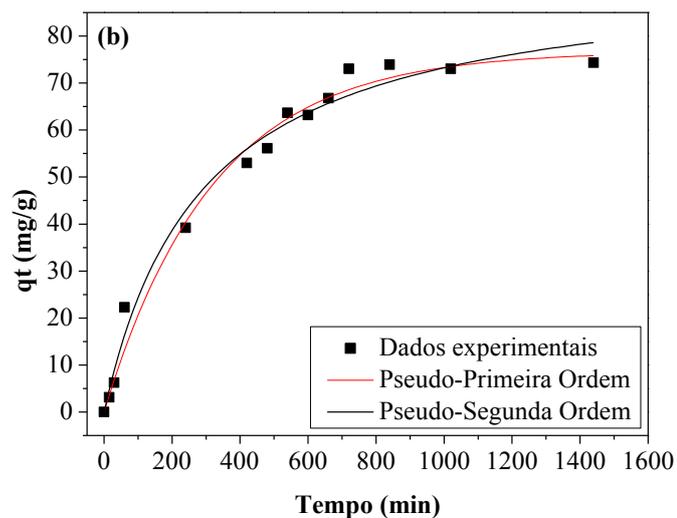


Tabela 3 - Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais para o CAZn.

Concentração inicial de BPA (mg/L)	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem
5	22,02	$q_{e_{cal}} = 21,30$	$q_{e_{cal}} = 24,18$
		$k_1 = 0,0069$	$k_2 = 0,00045$
		$R^2 = 0,9748$	$R^2 = 0,9847$
20	76,89	$q_{e_{cal}} = 76,69$	$q_{e_{cal}} = 78,63$
		$k_1 = 0,0031$	$k_2 = 0,00005$
		$R^2 = 0,9852$	$R^2 = 0,9847$
30	84,42	$q_{e_{cal}} = 90,34$	$q_{e_{cal}} = 93,78$
		$k_1 = 0,003$	$k_2 = 0,00003$
		$R^2 = 0,9889$	$R^2 = 0,9874$

$q_e = \text{mg/g}$ ,  $k_1 = \text{min}^{-1}$ ,  $k_2 = \text{g/mg.min}$

A partir dos parâmetros cinéticos obtidos pode-se observar que para as condições analisadas, os ajustes tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem, quanto para o de pseudo-segunda ordem apresentaram os valores de coeficiente de correlação próximos. Além disso, os resultados de quantidade adsorvadas de BPA no equilíbrio obtidos pelos ajustes se aproxima dos valores experimentais.

Desta forma, foi aplicado a equação de ordem  $n$  (LEVENSPIEL, 2000) para as concentrações de BPA de 5, 20 e 30 mg/L, apresentando valores de  $n = 2,29$  ( $R^2 = 0,921$ ),  $n = 2,46$  ( $R^2 = 0,995$ ) e  $n = 2,6$  ( $R^2 = 0,99$ ), respectivamente. Diante dos valores próximos de 2, atribuiu-se que a cinética de adsorção neste estudo é explicada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Estudos de adsorção de BPA realizados por Koduru *et al.* (2016), Arampatzidou *et al.* (2017) e Zbair *et al.* (2017) também apresentaram melhores ajustes cinéticos aplicando o modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Ho e McKay (1998), o modelo de pseudo segunda-ordem descreve a ocorrência de processos de adsorção química, envolvendo a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente, sendo as moléculas de BPA atraídas para os centros ativos com a formação de monocamada.

## 5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma obtida a partir dos dados experimentais de equilíbrio foi ajustada aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. O primeiro por descrever o processo de adsorção em monocamada, indicando uma uniformidade da superfície adsorvente e o segundo por representar uma adsorção em multicamadas assumindo uma superfície heterogênea. A Figura 16 ilustra as isotermas ajustadas aos modelos empregados e a Tabela 4, os valores dos parâmetros das equações calculadas por regressão não-linear, bem como os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de cada uma delas.

Observa-se a partir dos dados experimentais um comportamento de isoterma do tipo L, de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), classe que apresenta curvatura inicial voltada para baixo, indicando uma redução da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração da solução. Ainda segundo esta classificação, a isoterma está inserida no subgrupo 2, indicando a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que com as moléculas já adsorvidas, fato que se relaciona a taxa de adsorção lenta determinada

nos ensaios de cinética. A maior afinidade do adsorvato com o solvente dificulta a interação do mesmo com o adsorvente, exigindo assim um maior tempo para que o equilíbrio se estabeleça.

Figura 16 - Isoterma de adsorção de BPA ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão CAZn.

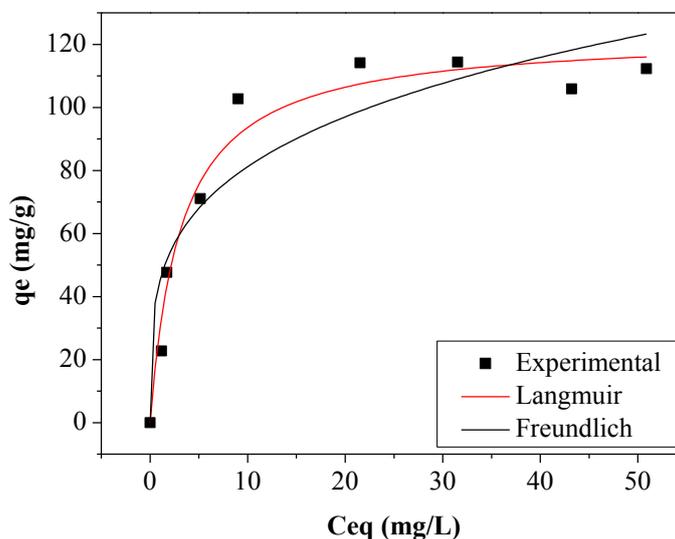


Tabela 4 - Parâmetro das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de BPA na amostra CAZn.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	123,22
	$K_L$ (L/mg)	0,316
	$R_L$	0,35-0,04
	$R^2$	0,968
Freundlich	$K_F$ (mg/g)(mg/L) <sup>-1/n</sup>	44,97
	$n$	3,89
	$1/n$	0,257
	$R^2$	0,874

Analisando os coeficientes de correlação ( $R^2$ ), a isoterma de Langmuir foi a que gerou um melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de BPA, quando comparado ao de Freundlich. Neste aspecto, conforme a descrição do modelo, o carvão ativado com cloreto de zinco apresenta uma adsorção ocorrendo em monocamada, de forma localizada e sem interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, o calor da adsorção independe da cobertura superficial, pois o adsorvente possui uma superfície energeticamente homogênea. Quanto ao fator separação de Langmuir ( $R_L$ ), o mesmo apresentou valores entre 0 e 1, indicando assim que a adsorção é favorável.

Observa-se ainda, de acordo com o modelo, uma capacidade máxima de adsorção do CAZn igual a 123,22 mg/g. A melhor correlação entre os dados experimentais e o modelo de Langmuir também foi relatada por Sui *et al.* (2011) que estudaram a adsorção de BPA por carvão ativado comercial, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 296 mg/g. Asada *et al.* (2004) empregando carvão ativado comercial, obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 56,5 mg/g. Xu, Wang e Zhu (2012), utilizando grafeno como adsorvente, relataram capacidade máxima de adsorção de 181,6 mg/g. Logo, o uso do adsorvente produzido da borra de café, ativado com  $ZnCl_2$  apresenta uma considerável capacidade adsortiva no emprego de remoção de BPA em meio aquoso quando comparado a literatura.

## 6 CONCLUSÃO

Considerando a metodologia empregada, o presente trabalho permitiu concluir que a borra de café aplicada isoladamente como bioadsorvente para remoção de BPA em meio aquoso não apresentou boa capacidade de adsorção, quando comparada aos adsorventes CAZn e CAC. Logo, para seu emprego na adsorção do poluente em estudo torna-se necessário submeter o resíduo a processos de modificação da sua estrutura e textura, desenvolvendo assim sua capacidade adsortiva. A análise de difratometria de raios X, após os processos de ativação, indicou para as amostras CAH e CAZn, a formação de uma estrutura de carbonos dispostos aleatoriamente, típica de carvão ativado.

Dos carvões ativados produzidos, o CAH não apresentou capacidade adsortiva de BPA. A metodologia de ativação física empregada, a uma temperatura de 500 °C, tempo de ativação de 2 h e com ausência da etapa de carbonização não foi promissora na produção do adsorvente, que apresentou uma área superficial de 3,78 m<sup>2</sup>/g, cerca de 100% inferior aos valores dispostos na literatura.

Já a metodologia de ativação química empregada, utilizando como agente ativante o  $ZnCl_2$ , temperatura de 500 °C e tempo de ativação de 2 h, mostrou-se promissora para a produção de carvão ativado de borra de café. O material obtido apresentou a formação de um carvão microporoso com área superficial de 1.038,51 m<sup>2</sup>/g, superior à do CAC, utilizado como comparativo e próxima à valores relatados na literatura.

Quanto ao desempenho adsortivo do CAZn, o mesmo equiparou-se ao CAC e apresentou eficiência de remoção de BPA em uma ampla faixa de pH, entretanto com melhores resultados

em pH de 4 a 8. Os estudos cinéticos indicaram que o processo segue o modelo de pseudo-segunda ordem, com uma taxa de adsorção relativamente lenta, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 12 h.

Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir, o que indica formação de monocamadas no processo adsorptivo. A capacidade máxima de adsorção do CAZn de acordo com o modelo de Langmuir foi de 123,22 mg/g, dentro dos valores encontrados em estudos dispostos na literatura.

Tais resultados permitem considerar o carvão produzido por ativação química com  $ZnCl_2$  como um adsorvente promissor na remoção de BPA em meio aquoso, indicando assim, que a borra de café pode ser aplicada com matéria-prima alternativa para produção de carvão ativado conferindo bons resultados de aplicação na adsorção de poluentes emergentes presentes em água.

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a produção de carvão ativado por ativação física a temperaturas superiores a 700 °C, realizando previamente a etapa de carbonização do precursor. Para ativação química, sugere-se testar o uso de proporções de impregnação inferiores a utilizada neste trabalho, avaliando o efeito na área superficial formada e o emprego de outros agentes ativantes como por exemplo,  $H_3PO_4$ . Além disso recomenda-se a realização de ensaios prévios variando a massa de adsorvente, visando obter a dosagem ótima para adsorção e estudos de regeneração do carvão ativado após seu uso.



## 7 REFERÊNCIAS

- ABIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. 2016. Disponível em: <<http://abic.com.br/cafe-com/historia/>>. Acesso em: 10 de outubro de 2016.
- ABIC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **Tendências no consumo de café. 2014.**
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. **Physical chemistry of surfaces**. 6ª Ed. New York, Jhon Wiley & Sons, Inc. 1997.
- AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 154–161, 2011.
- ARAMPATZIDOU, A. C.; VOUTSA, D.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Adsorption of endocrine disruptor bisphenol A by carbonaceous materials: Influence of their porosity and specific surface area. **Desalination and Water Treatment**, v. 76, p. 1–9, 2017.
- ASADA, T.; OIKAWA, K.; KAWATA, K.; ISHIHARA, S.; IYOBE, T.; YAMADA, A. Study of Removal Effect of Bisphenol A and  $\beta$ -Estradiol by Porous Carbon. **Journal of Health Science**, v. 50, n. 6, p. 588–593, 2004.
- AZNAR, J.S. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. Master Thesis (Master degree in Chemical Engineering) – KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, 2011.
- BANDOSZ, T. J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. v. 7. New York: Elsevier, 2006.
- BANSAL, C. R.; GOYAL, M. **Adsorption**. 1. ed. Boca Roton: Taylor & Francis Group, 2005.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Journal of the American Chemical Society**. v.73, n. 1, p.373–380, 1951.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. Lewis, London, 2003.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- BOUCHENAFSAÏB, N.; MEKARZIA, A.; BOUZID, B.; MOHAMMEDI, O.; KHELIFA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECHÉ, N. Desalination and Water Treatment Removal of malathion from polluted water by adsorption onto chemically activated carbons produced from coffee grounds. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 4920–4927, 2014.
- BOUDRAHEM, F.; SOUALAH, A.; AISSANI-BENISSAD, F. Pb ( II ) and Cd ( II ) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride. v. 56, p. 1946–1955, 2011.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Brasília, 2017.

- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CAETANO, N. S.; SILVA, V. F. M.; MATA, T. M. Valorization of coffee grounds for biodiesel production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 26, p. 267–272, 2012.
- CALVO-MUÑOZ, E. M.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass Waste Carbon Materials as adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture under Post-Combustion Conditions. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–14, 2016.
- CARRA, I.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 264, p. 690–696, 2015.
- CHEN, J.; SAILI, K. S.; LIU, Y.; LI, L.; ZHAO, Y.; JIA, Y.; BAI, C.; TANGUAY, R. L.; DONG, Q.; HUANG, C. Developmental bisphenol A exposure impairs sperm function and reproduction in zebrafish. **Chemosphere**, v. 169, p. 262–270, 2017.
- COIMBRA, R. N.; ESCAPA, C.; PANIAGUA, S.; OTERO, M. Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater : a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, p. 944–3986, 2016.
- CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira**. v. 3, n. 4. Brasília, 2016.
- DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M.; DJAZI, F.; LALLAM, A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 203–212, 2012.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. v. 2. Imperial College Press, London, 1998.
- DOĞAN, M.; ABAK, H.; ALKAN, M. Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: Equilibrium, parameters and isotherms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 192, n. 1–4, p. 141–153, 2008.
- EFSA. Scientific Opinion on Bisphenol A : evaluation of a study investigating its neurodevelopmental toxicity , review of recent scientific literature on its toxicity and advice on the Danish risk assessment of Bisphenol A 1 EFSA Panel on food contact materials. v. 8, n. 9, p. 116, 2010.
- EPA – D. Environmental Protection Agency. **Survey of Bisphenol A and diglycidylether polymer**. n. 1483, p. 116, 2013.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Environmental Protection Agency Endocrine Disruptor Screening Program Report to Congress August 2000 EDSP Report to Congress** Environmental Protection Agency. Washington, 2000.
- EPA. – U.S. Environmental Protection Agency. **SAB Advisory on Aquatic Life Water Quality Criteria for Contaminants of Emerging Concern**. Washington, 2008.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. 1. ed. Lisboa: **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1989. 352 p.
- GAO, Y.; LI, L.; JIN, Y.; WANG, Y.; YUAN, C.; WEI, Y.; CHEN, G.; GE, J.; LU, H. Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor. **Applied Energy**, v. 153, p. 41–47, 2015.

- GILES, C. H.; MACEWANT, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.
- GUZMÁN, N. E. D.; CORDOVA, F. DE J. C.; REGALADO, E. S.; MENDEZ, J. R. R.; FLORES, P. E. D.; GONZALEZ, M. T. G.; MEDRANO, J. A. L. Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 6, p. 557–564, 2013.
- GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 2017.
- HAN, C.; HONG, Y.-C. Bisphenol A, Hypertension, and Cardiovascular Diseases: Epidemiological, Laboratory, and Clinical Trial Evidence. **Current Hypertension Reports**, v. 18, n. 2, p. 11, 2016.
- HEMASHREE, K.; BHAT, J. I. Synthesis, characterization and adsorption behavior of coconut leaf carbon. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 8, p. 4369–4386, 2017.
- HEO, J.; FLORA, J. R. V.; HER, N.; PARK, Y.; CHO, J.; SON, A.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 $\beta$ -estradiol in single walled carbon nanotubes – ultrafiltration ( SWNTs – UF ) membrane systems. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 39–52, 2012.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.
- IUPAC: **União Internacional de Química Pura e Aplicada**. v.57, p. 603. 1985.
- KAMARAJ, M.; SATHEESH, K.; RAJESHWARI, S. Bioremediation and Sustainable Technologies for Cleaner Environment. **Biorremediação e tecnologias sustentáveis para ambiente mais limpo**, p. 163–176, 2017.
- KATSIGIANNIS, A.; NOUTSOPOULOS, C.; MANTZIARAS, J.; GIOLDASI, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 280, p. 49–57, 2015.
- KAUSHIK, A.; BASU, S.; SINGH, K.; BATRA, V. S.; BALAKRISHNAN, M. Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 29–34, 2017.
- KEMP, K. C.; BAEK, S. BIN; LEE, W. G.; MEYYAPPAN, M.; KIM, K. S. Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage. **Nanotechnology**, v. 26, n. 38, 2015.
- KODURU, R. J.; LINGAMDINNE, P. L.; SINGH, J.; CHOO, K. Effective removal of bisphenol A ( BPA ) from water using a goethite / activated carbon composite. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 87–96, 2016.
- LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 254–262, 2017.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1- 39, 1898
- LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. 3º ed. São Paulo: **Blucher**, 2000.

- LEWICKA, K. Activated carbons prepared from hazelnut shells, walnut shells and peanut shells for high CO<sub>2</sub> adsorption. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 19, n. 2, p. 38–43, 2017.
- LIMA, L.; BAËTA, B. E. L.; LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. DE; LIBÂNIO, M. Comparison between two forms of granular activated carbon for the removal of pharmaceuticals from different waters. **Environmental Technology**, v. 37, n. 11, p. 1334–1345, 2015.
- LIU, F.; DAI, Y.; ZHANG, S.; LI, J.; ZHAO, C.; WANG, Y.; LIU, C.; SUN, J. Modification and application of mesoporous carbon adsorbent for removal of endocrine disruptor bisphenol A in aqueous solutions. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 4, p. 2337–2350, 2018.
- MA, X.; OUYANG, F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 566–570, 2013.
- MAILLER, R. GASPERI, J. COQUET, Y. BULETÉ, A. VULLIET, E. DESHAYES, S. ZEDEK, S. MIRANDE-BRET, C. EUDES, V. BRESSY, A. CSUPOS, E. MOLLEIRON, R. CHEBBO, G. ROCHER, V. Removal of a wide range of emerging pollutants from wastewater treatment plant discharges by micro-grain activated carbon in fluidized bed as tertiary treatment at large pilot scale. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 983–996, 2016.
- MAPA – Ministério da Agricultura e Abastecimento. **Café no Brasil**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe/cafeicultura-brasileira>> Acesso: dezembro 2016.
- MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. 1th ed. **Elsevier Science**, 2006.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 6th ed. **McGraw Hill International**, 2001.
- MDIC (Sistema AliceWeb) – **Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior** via Internet do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: < <http://aliceweb.mdic.gov.br/>> Acesso em: 15 abr. 2017.
- MELO-GUIMARÃES, A.; TORNER-MORALES, F. J.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; JIMÉNEZ-CISNEROS, B. E. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. **Water Science & Technology**, v. 67, n. 4, p. 877–885, 2013.
- MESQUITA, C. M. DE ET AL. **Manual do Café: Colheita e Preparo (Coffea arabica L.)**, 2016, 52 p.
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 15–25, 2004.
- MOLINA, A. M.; LORA, A. J.; BLANCO, A.; JOSÉ, G. M.; AYALA, N.; MOYANO, R. Ecotoxicology and Environmental Safety Endocrine-active compound evaluation: Qualitative and quantitative histomorphological assessment of zebrafish gonads after bisphenol-A exposure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 88, p. 155–162, 2013.
- MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine - disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography / high resolution mass spectrometry (ESI - LC - IT - TOF / MS). **Environmental Technology**, v. 32, n. 12, p. 1409–1417, 2011.

- MULLICK, A.; MOULIK, S.; BHATTACHARJEE, S. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Low-Cost Rice Husk-Based Activated Carbon : Kinetic and Thermodynamic Studies Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Low-Cost Rice Husk-Based Activated Carbon : Kinetic and Thermod. **Indian Chemical Engineer**, p. 1–14, 2017.
- MUSSATTO, S. I.; MACHADO, E. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.
- NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NOWICKI, P. Effect of heat treatment on the physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 3, p. 1017–1024, 2016.
- OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 87–94, 2009.
- OZDEMIR, I.; ŞAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, 2014.
- PARK, J.; HUNG, I.; GAN, Z.; ROJAS, O. J.; LIM, K. H.; PARK, S. Activated carbon from biochar: Influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 383–389, 2013.
- PARK, J.; REGALBUTO, J. R. Regalbuto 1995.pdf. **Jornal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.
- PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M. DA; SOUSA, L. F. DE; BONOMO, R. C. F.; SOUZA, A. O. DE; GUARDA SOUZA, M. O. DA; COSTA ILHÉU FONTAN, R. DA. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476–486, 2014.
- PRAUCHNER, M. J.; SAPAG, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub>. **Carbon**, v. 110, p. 138–147, 2016.
- PUJOL, D.; LIU, C.; GOMINHO, J.; OLIVELLA, M. À.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. The chemical composition of exhausted coffee waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 423–429, 2013.
- RATTANAPAN, S.; SRIKRAM, J.; KONGSUNE, P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. **Energy Procedia**, v. 138, p. 949–954, 2017.
- RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Handbook of Porous Solids**. v. 3. Wiley-VCH, 2002.
- RODRÍGUEZ, M. H.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; MAGGEN, J.; DADDI, D.; GRYGLEWICZ, G.; BRUGGEN, B. VAN DER; HERNÁNDEZ, J. F.; CALVIS, A. O. Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1161–1170, 2017.

- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons**. 1984.
- SALIHI, I. U.; KUTTY, S. R. M.; ISA, M. H. **Adsorption of Lead ions onto Activated Carbon derived from Sugarcane bagasse** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**2017
- SCHETTINO JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO QUIMICAMENTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC. 71-122, 2013.
- SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490–500, 2017.
- SLUITER, A.; HAMES, B.; HYMAN, D.; PAYNE, C.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; WOLFE, J. **Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples**National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2008a.
- SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of ash in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)**Nrel/Tp-510-42622, 2008b.
- SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes : O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> / UV Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes : O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> / UV. **Ozone: Science & Engineering The**, v. 37, n. 4, p. 379–384, 2015.
- SUI, Q.; HUANG, J.; LIU, Y.; CHANG, X.; JI, G.; DENG, S.; XIE, T.; YU, G. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 2, p. 177–182, 2011.
- TEHRANI, N. F.; AZNAR, J. S.; KIROS, Y. Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 64–70, 2015.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.
- TOXNET – **Toxicology Data Network em Hazardous Substance Date Bank – HSDB**. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~trwyd5:1>> Acesso em: janeiro 2017.
- TSONCHEVA, T.; MILEVA, A.; TSYNTSARSKI, B.; PANEVA, D.; SPASSOVA, I.; KOVACHEVA, D.; VELINOV, N.; KARASHANOVA, D.; GEORGIEVA, B.; PETROV, N. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition. **Biomass and Bioenergy**, v. 109, p. 135–146, 2018.
- VEGLIÓ, F.; PASSARIELLO, B.; BARBARO, M.; PLESCIA, P.; MARABINI, A. M. Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 54, n. 3, p. 183–200, 1998.
- XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by

Graphene Adsorption. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8418–8425, 2012.

WANG, N. *et al.* Influence of bisphenol a on thyroid volume and structure independent of iodine in school children. **PLOS one**, v. 10, n. 10, p. 1–12, 2015.

WHO; FAO. **Toxicological and Health Aspects of Bisphenol: A Report of Joint FAO / WHO Expert Meeting**. Ottawa, 2010.

WIRASNITA, R.; HADIBARATA, T.; YUSOFF, A. R. M.; YUSOP, Z. Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 10, p. 2148, 2014.

YANG, C.; LIU, Y.; MA, C.; NORTON, M.; QIAO, J. Preparing Desirable Activated Carbons from Agricultural Residues for Potential Uses in Water Treatment. **Waste and Biomass Valorization**, v. 6, p. 1029–1036, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; HANPING, C.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; ESPARZA, M. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530–3537, 2003.

ZBAIR, M.; AINASSAARI, K.; DRIF, A.; OJALA, S.; BOTTLINGER, M.; PIRILÄ, M.; KEISKI, R. L.; BENSITEL, M.; BRAHMI, R. Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 2, p. 1869–1882, 2017.

ZHANG, J.; LI, X.; ZHOU, L.; WANG, L.; ZHOU, Q.; HUANG, X. Analysis of effects of a new environmental pollutant, bisphenol A, on antioxidant systems in soybean roots at different growth stages. **Scientific Reports**, v. 6, p. 23782, 31 mar. 2016.