



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL (EECA)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA
AMBIENTAL E SANITÁRIA

MÁRIO HENRIQUE LOBO BERGAMINI

**Remoção de fluoreto em carvão produzido com borra de café
ativada quimicamente com lixívia de cinzas de eucalipto**

GOIÂNIA
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) 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 9.610/98](#), 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Mário Henrique Lobo Bergamini

3. Título do trabalho

Remoção de fluoreto em carvão produzido com borra de café ativada quimicamente com lixívia de cinzas de eucalipto

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado 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.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Sérgio Scalize, Professor do Magistério Superior**, em 16/06/2023, às 10:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Henrique Lobo Bergamini, Discente**, em 16/06/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3824126** e o código CRC **4151FE35**.

MÁRIO HENRIQUE LOBO BERGAMINI

**Remoção de fluoreto em carvão produzido com borra de café
ativada quimicamente com lixívia de cinzas de eucalipto**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Escola de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Área de concentração: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Linha de pesquisa: Sistemas de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário.

Orientador: Professor Doutor Paulo Sergio Scalize.

Coorientador: Professor Doutor Sérgio Botelho de Oliveira.

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

Bergamini, Mário Henrique Lobo

Remoção de fluoreto em carvão produzido com borra de café
ativada quimicamente com lixívia de cinzas de eucalipto [manuscrito] /
Mário Henrique Lobo Bergamini, Paulo Sérgio Scalize, Sérgio
Botelho de Oliveira. - 2023.

XCI, 91 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, 2023.

Bibliografia.

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

1. Biocarvão ativado. 2. Adsorção. 3. Fluoreto. 4. Cinza de eucalipto.
I. Scalize, Paulo Sérgio. II. Oliveira, Sérgio Botelho de. III. Scalize,
Paulo Sérgio, orient. IV. Oliveira, Sérgio Botelho de, co-orient. V.
Título.

CDU 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **049** da sessão de Defesa de Dissertação de **Mário Henrique Lobo Bergamini**, que confere o título de Mestre(a) em **Engenharia Ambiental e Sanitária**, na área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Aos **vinte e cinco dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e três**, a partir das **nove horas**, por meio de **videoconferência**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“Remoção de fluoreto em carvão produzido com borra de café ativada quimicamente com lixívia de cinzas de eucalipto”**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **Paulo Sérgio Scalize (PPGEAS/UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **Adilson Ben da Costa (UNISC)**, membro titular externo; Professor Doutor **Antonio João Carvalho de Albuquerque (Universidade da Beira Interior/Portugal)**, membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **Paulo Sérgio Scalize**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **vinte e cinco dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e três**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Ben da Costa, Usuário Externo**, em 15/06/2023, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Sérgio Scalize, Professor do Magistério Superior**, em 16/06/2023, às 10:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Henrique Lobo Bergamini, Discente**, em 16/06/2023, às 10:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio João Carvalho de Albuquerque, Usuário Externo**, em 27/06/2023, às 01:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3824135** e o código CRC **6914C9C6**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Mário e Celi, e à minha irmã, Mariana, pela confiança, apoio e incentivo.

À técnica do Laboratório de Análise de Águas, Ellen Flávia, pelo suporte e instrução nas análises, além dos ensinamentos.

Ao meu professor orientador, Dr. Paulo Sérgio Scalize, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e pela orientação ao longo dessa jornada.

Ao meu professor coorientador, Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, por todo amparo, paciência, receptividade e orientação, cruciais para a conclusão deste trabalho.

À companheira de laboratório, Hellem Victoria, pelo apoio, parceria e principalmente pelas risadas, que tornaram tudo mais leve.

À Fundação Nacional de Saúde (Funasa) pelo suporte financeiro por meio do projeto Saneamento e Saúde Ambiental em Comunidades Rurais e Tradicionais de Goiás (SanRural) - TED 05/2017.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi produzir um biocarvão a partir da borra de café e ativá-lo quimicamente com lixívia natural de cinzas de eucalipto para posteriormente avaliar o processo de adsorção de fluoreto em meio aquoso. Foram determinados: teor de umidade, teor de cinzas e análise térmica da borra de café; solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio das cinzas de eucalipto. O biocarvão ativado foi submetido à análise elementar (CHNS), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), adsorção e dessorção de N₂, pH e ponto de carga zero (PCZ) para sua caracterização. Para seleção da melhor condição de produção do biocarvão ativado, um planejamento fatorial 3² foi executado. Os estudos cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e Weber e Moris. A natureza do processo foi estudada pelos modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich. O resultado do delineamento apontou como melhor cenário a taxa de impregnação de 5% e a temperatura de 650 °C na carbonização. A MEV apontou macroporosidade. A DRX confirmou a característica amorfa de materiais celulósicos. Os seguintes grupos funcionais foram identificados na borra de café e no biocarvão ativado: álcool ou fenol, hidroxila, metil, metileno, carbonila, ácido carboxílico, éster, ácido clorogênico, cetona, carbonila, amino, amida e anel piranose. O pH do biocarvão ativado foi igual a 8,89 e o PCZ foi de 7,17. Os testes preliminares de adsorção apontaram que a melhor dosagem de biocarvão ativado foi igual a 3,2 g/L e a concentração de adsorvato provocou diminuição na resistência à transferência de massa pelo fato de haver mais sítios ativos do biocarvão ativado no meio líquido, entretanto, a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração de adsorvato. Foi observado que a borra de café, ao ser empregada como adsorvente, promoveu uma pequena redução da concentração do adsorvato, com eficiência média de remoção de 1,35%. A cinética de adsorção revelou que o equilíbrio é atingido em torno de 800 min e que o modelo de pseudossegunda ordem se ajustou melhor. O modelo de Freundlich foi o que se ajustou com mais qualidade aos dados experimentais. A constante n de Freundlich permitiu inferir que a adsorção é favorável e a isoterma aparenta ser do tipo L, apresentando uma curvatura inicial voltada para baixo, o que sugere menor disponibilidade dos sítios ativos ao aumentar a concentração do adsorvente.

Palavras-chave: Biocarvão ativado. Adsorção. Fluoreto. Cinza de eucalipto.

ABSTRACT

The objective of this research was to produce a biochar from exhausted coffee grounds and chemically activate it with natural lye from eucalyptus ash to subsequently evaluate the fluoride adsorption process in an aqueous medium. The following were determined: moisture content, ash content and thermal analysis of coffee grounds; solubility, alkalinity and calcium content of eucalyptus ashes. Activated biochar was subjected to elemental composition (CHNS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS), N₂ adsorption and desorption, pH and potential of zero charge (PZC) for characterization. To select the best production condition for activated biochar, a 3² factorial design was performed. Kinetic adsorption studies were fitted to pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and Weber and Moris models. The nature of the process was studied by Langmuir and Freundlich isotherm models. The result of the factorial design indicated as the best scenario the impregnation rate of 5% and the temperature of 650 °C in the carbonization. SEM showed macroporosity. XRD confirmed the amorphous characteristic of cellulosic materials. The following functional groups were identified in coffee grounds and activated biochar: alcohol or phenol, hydroxyl, methyl, methylene, carbonyl, carboxylic acid, ester, chlorogenic acid, ketone, carbonyl, amino, amide and pyranose ring. The pH of the activated biochar was equal to 8.89 and the PZC was 7.17. Preliminary adsorption tests showed that the best dosage of activated biochar was equal to 3.2 g/L and the concentration of adsorbate caused a decrease in resistance to mass transfer due to the fact that there were more active sites of activated biochar in the liquid medium. However, the removal efficiency decreased with increasing adsorbate concentration. It was observed that coffee grounds, when used as an adsorbent, promoted a small reduction in the adsorbate concentration, with an average removal efficiency of 1.35%. The adsorption kinetics revealed that equilibrium is reached around 800 min and that the pseudo-second order model fitted better. The Freundlich model fitted the experimental data with the best quality. Freundlich's constant *n* allowed inferring that the adsorption is favorable and the isotherm appears to be L-type, with an initial downward curvature, which suggests less availability of active sites when increasing the adsorbent concentration.

Keywords: Activated carbon. Adsorption. Fluoride. Eucalyptus ash.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Alguns grupos funcionais comumente presentes na superfície dos carvões.....	25
Figura 3.2 – Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.	28
Figura 4.1 – Fluxograma dos processos empregados.	37
Figura 4.2 – Borra de café úmida (a), borra de café seca (b), cinza de eucalipto com pedaços de carvão (c) e pedaços de carvão separados da cinza de eucalipto (d).	38
Figura 4.3 – Forno horizontal Sanchis com tubo cerâmico.	42
Figura 5.1 – Resultado da solubilidade da cinza de eucalipto.	51
Figura 5.2 – Termogravimetria e termogravimetria derivada da borra de café.....	52
Figura 5.3 – Termogravimetria derivada e calorimetria exploratória diferencial da borra de café.	53
Figura 5.4 – Micrografias do biocarvão ativado com ampliação de: 2.000 (a); 10.000 (b); 20.000 vezes (c) e (d).	55
Figura 5.5 – Espectroscopias por dispersão de energia de partículas do biocarvão ativado.	56
Figura 5.6 – Difratoграмas da borra de café (A) e do biocarvão ativado (B).	57
Figura 5.7 – Espectro de infravermelho da borra de café (A) e do biocarvão ativado (B).	58
Figura 5.8 – Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) do biocarvão ativado.	60
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio para borra de café (A) e biocarvão ativado (B).	61
Figura 5.10 – Distribuição dos poros da borra de café (BC) e do biocarvão ativado (BCA)...	62
Figura 5.11 – Lixívia com 25% (A) e 50% (B), em termos de massa de cinza de eucalipto por massa de água ultrapura.....	64
Figura 5.12 – Gráfico de contornos e superfície de resposta do experimento fatorial 3 ²	66
Figura 5.13 – Biocarvão ativado após lavagem com água ultrapura.	66
Figura 5.14 – Influência da dosagem de biocarvão ativado na capacidade de adsorção do fluoreto.	67
Figura 5.15 – Influência da concentração de adsorvato na capacidade de adsorção do fluoreto.	68

Figura 5.16 – Dados experimentais da cinética de adsorção nas concentrações iniciais de 3 e 10 mg/L.	70
Figura 5.17 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.	71
Figura 5.18 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.	72
Figura 5.19 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudossegunda ordem.	72
Figura 5.20 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudossegunda ordem.	73
Figura 5.21 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo de Elovich.	73
Figura 5.22 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo de Elovich.	74
Figura 5.23 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo de difusão intrapartícula.	74
Figura 5.24 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo de difusão intrapartícula.	75
Figura 5.25 – Isoterma de adsorção de fluoreto ajustada aos modelos de Freundlich e Langmuir.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias.	19
Tabela 5.1 – Frações de massa da cinza de eucalipto e da borra de café em cada peneira.	50
Tabela 5.2 – Valores médios de alcalinidade da lixívia, em termos de carbonato de cálcio, com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação.	51
Tabela 5.3 – Teor de umidade e teor de cinzas da borra de café.	54
Tabela 5.4 – Análise elementar da borra de café e do carvão ativado comparados com dados da literatura.	54
Tabela 5.5 – Principais grupos de superfície ácidos e básicos presentes no biocarvão ativado.	59
Tabela 5.6 – Área superficial, volume e diâmetro médio de poros da borra de café e do biocarvão ativado.	63
Tabela 5.7 – Valores requeridos para o cálculo do volume de lixívia usado na impregnação.	64
Tabela 5.8 – Condições do delineamento experimental, rendimentos após carbonização e eficiência média de remoção de fluoreto após ensaios de adsorção com os biocarvões ativados produzidos no delineamento experimental.	65
Tabela 5.9 – Variáveis do delineamento experimental com seus valores codificados e reais.	65
Tabela 5.10 – Valores de rendimento do biocarvão ativado após o delineamento experimental.	66
Tabela 5.11 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção do fluoreto com a variação da temperatura.	69
Tabela 5.12 – Capacidade de adsorção da borra de café.	70
Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes do modelos aos dados experimentais.	76
Tabela 5.14 – Parâmetros da equação de Freundlich e de Langmuir para a adsorção de fluoreto.	78
Tabela 5.15 – Capacidades de adsorção do fluoreto de diferentes materiais descritos na literatura.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATSDR	Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
BET	Equação de Brunauer, Emmett e Teller
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
TG	Análise Termogravimétrica
VMP	Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Temperatura em Graus Celsius
% p/p	Massa em grama de soluto por 100 g de solução
1/n	Constante relacionada à heterogeneidade da superfície
C_e	Concentração no equilíbrio (mg/L)
C_0	Concentração inicial (mg/L)
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t (mg/L)
g	Grama
h	Hora
k_1	Constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (1/min)
k_2	Constante de taxa de reação de pseudossegunda ordem (g/mg.min)
K	Temperatura em Kelvin
K_F	Constante de Freundlich [(mg/g)/(mg/L) ⁿ]
K_L	Constante de interação de Langmuir (L/mg)
kV	Quilovolt
L	Litro
mA	Miliampere
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
nm	Nanômetro
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t (mg/g)
R_L	Fator de separação de Langmuir
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
t	Tempo
V	Volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 PROBLEMÁTICA DO FLUORETO E PROCESSOS PARA DESFLUORETAÇÃO DA ÁGUA.....	17
3.2 ORIGEM, PRODUÇÃO E CONSUMO DE CAFÉ NO BRASIL	20
3.3 O PROCESSO DE ADSORÇÃO	21
3.3.1 Fatores influentes no processo de adsorção	23
3.3.2 Cinética de adsorção.....	25
3.3.3 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção.....	27
3.3.3.1. Isoterma de Langmuir.....	29
3.3.3.2. Isoterma de Freundlich	30
3.4 CARVÃO ATIVADO	31
3.5 A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	33
3.5.1 Ativação Física	33
3.5.2 Ativação Química	34
3.6 CINZAS DA QUEIMA DE EUCALIPTO PARA O TRATAMENTO QUÍMICO DO CARVÃO.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS E PREPARO DA BC e CE.....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BC e CE	38
4.2.1 Peneiramento	39
4.2.2 Teor de umidade da BC	39
4.2.3 Teor de cinzas da BC.....	40

4.2.4	Análise térmica da BC.....	40
4.2.5	Solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio da CE	40
4.3	PRODUÇÃO DO BCA	41
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BCA E DA BC	43
4.4.1	Análise Elementar CHN.....	43
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) do BCA.....	43
4.4.3	Difratometria de raios X (DRX).....	44
4.4.4	Determinação dos grupos funcionais	44
4.4.5	Determinação do pH e do potencial de carga zero (pH _{pzc}) do BCA	45
4.4.6	Avaliação da área e porosidade por adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K da BC e do BCA.....	45
4.5	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO	46
4.5.1	Influência da dosagem de BCA na adsorção.....	46
4.5.2	Influência da concentração de adsorvato na adsorção	47
4.5.3	Influência da temperatura na adsorção	47
4.5.4	Capacidade de adsorção da BC.....	48
4.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	48
4.7	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BC E CE	50
5.1.1	Peneiramento da CE e BC	50
5.1.2	Solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio da CE	50
5.1.3	Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial da BC	52
5.1.4	Teor de umidade e teor de cinzas da BC	53
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA BC E DO BCA	54

5.2.1	Análise elementar CHN	54
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	55
5.2.3	Difratometria de raios X (DRX).....	57
5.2.4	Determinação dos grupos funcionais	58
5.2.5	Determinação do pH e do potencial de carga zero (pH _{PCZ}) do BCA	60
5.2.6	Avaliação da área e porosidade da BC e do BCA por adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K.....	61
5.3	PRODUÇÃO E ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS BIOCARVÕES PARA O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	63
5.4	PRODUÇÃO DO BCA APÓS DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	66
5.5	TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO.....	67
5.5.1	Influência da dosagem de BCA na adsorção.....	67
5.5.2	Influência da concentração de adsorvato na adsorção	68
5.5.3	Influência da temperatura na adsorção	69
5.5.4	Capacidade de adsorção da BC.....	69
5.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	70
5.7	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	76
6.	CONCLUSÕES.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas devido às ações antrópicas é um problema sério que favorece o surgimento de efeitos perniciosos na saúde humana, nos habitats aquáticos e no meio ambiente, de modo genérico. Segundo Hegde *et al.* (2020), dentre os diversos poluentes encontrados nas águas, os íons tóxicos, como o fluoreto, além dos íons de metais pesados, são tidos como as principais fontes de poluentes devido aos seus fatores de risco associados.

Em águas naturais, o flúor ocorre principalmente como um íon livre, o fluoreto, e a concentração de fluoreto depende da natureza das rochas, da ocorrência de minerais com flúor e do grau de interação rocha-água, porém é comum associar concentrações mais altas de fluoreto a fontes subterrâneas (CHAE *et al.*, 2006; OMS, 2017).

De acordo com a OMS (2017), o fluoreto oferece proteção contra a cárie dental quando em baixas concentrações (0,5 mg/L), e o efeito protetor aumenta com a concentração, até cerca de 2,0 mg/L.

A partir de 1974, para prevenir a cárie dental, a fluoretação da água de abastecimento público se tornou obrigatória com a Lei Federal 6.050 (BRASIL, 1974), e o Anexo XXI da Portaria de Consolidação nº 5 (BRASIL, 2017) estabeleceu os valores limite de concentração de fluoreto, com valores ótimos variando entre 0,7 e 1,2 mg/L, a depender da temperatura, inserida na faixa de 10,0 a 32,5 °C.

No entanto, o flúor também pode ter um efeito adverso no esmalte dos dentes, podendo levar ao desenvolvimento de fluorose dental leve em concentrações de água potável entre 0,9 e 1,2 mg/L. Quando em concentrações entre 3,0 e 6,0 mg/L, pode ocorrer a fluorose esquelética. A respeito da ingestão diária, com base em estudos realizados na China e Índia, há evidências sugestivas no aumento do risco de efeitos no esqueleto quando a ingestão total chega a 6 mg/dia e que ainda existe um risco excessivo de efeitos adversos no esqueleto quando a ingestão total chega a 14 mg/dia (OMS, 2002, 2017).

Assim, a desfluoretação da água é uma questão de saúde pública em regiões onde se verificam concentrações elevadas do mineral. Algumas tecnologias estão disponíveis para desfluoretação, como os processos de membrana, tratamentos eletroquímicos, troca iônica e adsorção. O último é geralmente aceito como o método mais barato e efetivo, principalmente para a desfluoretação da água de pequenas comunidades, e isso se deve às suas muitas vantagens, incluindo flexibilidade e simplicidade de design, relativa facilidade de operação e custo-benefício, bem como sua aplicabilidade e eficiência para remoção de contaminantes, mesmo quando em baixas concentrações (HABUDA-STANIĆ *et al.*, 2014; SALIFU, 2017).

Na literatura têm sido relatados diversos adsorventes, incluindo materiais naturais, sintéticos e de biomassa, como carvões ativados, cinzas volantes, aluminas ativadas, óxidos metálicos, zeólitas e esferas de quitosana (OGATA *et al.*, 2011). Dentre os materiais precursores para produção de carvão ativado, os resíduos agroindustriais se apresentam como uma alternativa barata e sustentável, como a borra de café.

Ferreira (2019) afirma que o Brasil consome cerca de 13% da demanda mundial de café, ficando apenas atrás dos Estados Unidos, cuja demanda é de aproximadamente 14% do que é bebido de café no planeta. Assim, no Brasil são geradas grandes quantidades de borra de café, que constituem um considerável passivo ambiental.

A borra de café apresenta um alto teor de carbono, com valores próximos de 56,1% e 59,7% (PUJOL *et al.*, 2013; VARDON *et al.*, 2013), sendo consequentemente um bom precursor para a produção de carvão.

Com o intuito de fornecer mais porosidade ao carvão, para potencializar a eficiência do processo de adsorção, pode ser aplicado o processo de ativação, no qual agentes ativantes são empregados. Durante o processo de ativação podem ser empregados agentes químicos, como KOH (hidróxido de potássio), H_3PO_4 (ácido fosfórico) e $ZnCl_2$ (cloreto de zinco), que são altamente eficientes para a formação de poros. Porém, estes compostos podem ser corrosivos e tóxicos, além de não serem ecologicamente sustentáveis (SHI *et al.*, 2020) e ainda implicar um custo adicional para o processo de produção do carvão ativado. Por isso, agentes ativantes alternativos têm sido propostos em diversos trabalhos publicados, como por exemplo: Qiu *et al.*, 2022; Cao *et al.*, 2020; Rahmani-Sani *et al.*, 2020; Panchal *et al.*, 2019; Guijarro-Aldaco *et al.*, 2011. Dentre esses agentes ativantes, podem ser mencionados o carbonato de cálcio e o hidróxido de cálcio, ambos presentes nas cinzas de eucalipto, um resíduo largamente produzido.

Desta forma, este estudo pretende utilizar cinzas de eucalipto para ativar quimicamente a borra de café.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo produzir um biocarvão a partir da borra de café e ativá-lo quimicamente com lixívia natural de cinzas de eucalipto para posteriormente avaliar o processo de adsorção de fluoreto em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Realizar a caracterização físico-química das cinzas de eucalipto e da borra de café;
- Definir a melhor condição experimental para a etapa de carbonização, por meio de um delineamento experimental;
- Realizar a caracterização físico-química do biocarvão ativado produzido;
- Analisar a influência da massa de adsorvente e concentração de fluoreto na adsorção;
- Realizar e avaliar a cinética e a isoterma de adsorção/dessorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo irá abordar a problemática do fluoreto; a origem, produção e consumo de café no Brasil; o processo de adsorção e seus princípios; os conceitos de carvão e carvão ativado e o processo de produção deste material; uma breve discussão sobre o emprego da cinzas proveniente da queima de lenha de eucalipto como ativante químico.

3.1 PROBLEMÁTICA DO FLUORETO E PROCESSOS PARA DESFLUORETAÇÃO DA ÁGUA

Os fluoretos são liberados, naturalmente, no meio ambiente por meio do intemperismo e da dissolução de minerais (principalmente fluorita e apatita), em emissões de vulcões e em aerossóis marinhos. O fluoreto é encontrado sobretudo em rochas sedimentares, calcário e arenito. Nas rochas ígneas e granitos, é encontrado principalmente sob a forma de criolita. O mineral fluorapatita é encontrado de forma mais comum em rochas vulcânicas e minerais de magnésio. Há ainda a contribuição antropogênica, como por exemplo durante a combustão de carvão, no descarte de águas de processos e ainda por meio dos resíduos gerados em vários processos industriais (como fabricação de aço, produção e uso de fertilizantes fosfatados, fabricação de vidro e cerâmicas, dentre muitos outros). O uso de pesticidas contendo fluoreto, assim como a fluoretação controlada em suprimentos de água potável, também contribuem para a liberação de fluoreto. Com base nos dados disponíveis, a produção e uso de minério de fosfato, bem como a fabricação de alumínio são as principais fontes industriais de liberação de fluoreto no meio ambiente (NETTO *et al.*, 2017; OMS, 2002).

O fluoreto pode causar efeitos nocivos no organismo humano. Segundo Health Canada (2010), a intoxicação aguda de flúor, que ocorre quando uma ou mais doses altas de flúor são ingeridas durante um curto período, pode resultar em náuseas, vômitos, dor abdominal, diarreia, fadiga, sonolência, coma, convulsões, parada cardíaca e até morte. Quando a exposição ao flúor - em menores doses, porém acima do limite recomendado pela OMS (2017), de 1,5 mg/L - é prolongada, pode ocorrer intoxicação crônica, causando efeitos musculoesqueléticos, principalmente a fluorose esquelética e fraturas, além da fluorose dental.

De acordo com Santos *et al.* (2017), a fluorose esquelética é um acúmulo excessivo de fluoreto no organismo, que acaba sendo tóxico para os ossos, provocando deformidades ósseas,

caracterizadas por osteoesclerose, calcificações de ligamentos, osteoporose, osteomalácia ou osteopenia. O fluoreto incorporado no osso, como fluorapatita, possui menor resistência à tração e mais fragilidade (HEALTH CANADA, 2010), o que pode aumentar as chances de fratura.

Um outro efeito adverso do consumo excessivo de fluoreto pode ser notado nos dentes: a fluorose dental. Fejerskov, Manji e Baelum (1990) explicam que essa condição acontece por uma hipomineralização permanente do esmalte dentário devido à interrupção do desenvolvimento dentário induzida pelo fluoreto e pode levar ao surgimento de finas linhas opacas brancas que cruzam o dente em todas as partes do esmalte.

Segundo Siaurusevičiūtė e Albrektienė (2021), podem ser observados diferentes efeitos do fluoreto na saúde humana quando ocorre uso prolongado de água ingerida, a depender da concentração. Em concentrações abaixo de 0,5 mg/L, pode ocorrer cárie dental. Concentrações entre 0,5 e 1,5 mg/L oferecem uma situação segura, ideal para a ótima saúde bucal. Na faixa de concentração entre 1,5 e 4,0 mg/L, pode ocorrer a fluorose dental, e quando a concentração atinge valores entre 4,0 e 10 mg/L, além da fluorose dental, pode surgir a fluorose esquelética. Em concentrações superiores a 10 mg/L, é observada a fluorose incapacitante.

Kanduti, Sterbenk e Artnik (2016) afirmam que o fluoreto é encontrado em todas as águas naturais, sendo que nas águas doces as concentrações são geralmente mais baixas do que as concentrações observadas nas águas marítimas, variando de 0,01 a 0,3 mg/L, comumente apresentando valores maiores nas águas subterrâneas em relação às águas superficiais, e perto de fontes termais de origem vulcânica as concentrações são mais altas.

Concentrações altas de fluoreto podem ser detectadas em diversas partes do mundo, principalmente em regiões da Índia, China, África Central e América do Sul. Nas águas subterrâneas, as concentrações variam de acordo com o tipo de rocha pelo qual a água percola, mas geralmente não excedem 10 mg/L. Apesar disso, o nível máximo medido em água natural foi de 2.800 mg/L (OMS, 2017). Na cidade de São Paulo foram detectadas, em poços utilizados como sistema alternativo de abastecimento, concentrações de fluoreto de até 10 mg/L (CETESB, 2014). Martins *et al.* (2018) apontam que no estado do Rio Grande do Sul diversas cidades, como Porto Alegre, Venâncio Aires e Santa Cruz do Sul, apresentam situação de fluorose endêmica, com concentrações na água subterrânea chegando a 6,13 mg/L.

O Anexo XXI da Portaria nº 5 (BRASIL, 2017) apresenta os limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias do ar. A Tabela 3.1, copiada do Quadro I do Anexo XXI, apresenta os valores da concentração de fluoreto em função da temperatura.

Tabela 3.1 – Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto em função da média das temperaturas máximas diárias.

Média das temperaturas máximas diárias do ar (°C)	Limites recomendados para a concentração do íon fluoreto (mg/L)		
	Mínimo	Máximo	Ótimo
10,0 - 12,1	0,9	1,7	1,2
12,2 - 14,6	0,8	1,5	1,1
14,7 - 17,7	0,8	1,3	1,0
17,8 - 21,4	0,7	1,2	0,9
21,5 - 26,3	0,7	1,0	0,8
26,4 - 32,5	0,6	0,8	0,7

Fonte: Brasil, 2017.

O fluoreto pode ser removido da água por meio de variadas técnicas, como tratamento químico por coagulação e/ou precipitação, filtração em membranas, tratamentos eletroquímicos, troca iônica e os processos de adsorção (SHINZATO *et al.*, 2018). Hegde *et al.* (2020) apontam as vantagens e desvantagens de cada um dos processos de desfluoretação.

O tratamento químico por coagulação/precipitação consegue alcançar remoções de até 90-95%, além de não alterar o sabor e cor da água. A filtração em membranas permite uma operação simples, confiável, automatizada e com mínima mão de obra, considerando o modelo compacto. Além disso, este último processo é eficiente até em baixas temperaturas. Porém, nestes dois tipos de tratamento os custos são onerosos, demandando investimento e manutenção altos. Além disso, a eficiência é afetada pela presença de outros ânions, como sulfato e fosfato. Outras desvantagens são a formação de lodo, a necessidade de ajuste de pH e ainda a eliminação de íons, incluindo minerais essenciais, o que requer remineralização após o tratamento.

Nos tratamentos eletroquímicos, a alta eficiência e seletividade são os aspectos favoráveis, porém as desvantagens são o alto custo para reparos e manutenção.

A troca iônica também promove alta eficiência, promovendo remoções de fluoreto de 90-95%, além de não alterar o sabor e cor da água. Entretanto, a eficiência é afetada pela presença de outros ânions, além de gerar alto custo devido às resinas empregadas no processo. Outros pontos negativos são a alta presença de cloreto e o pH baixo ao final do tratamento.

Já os processos de adsorção são bem mais baratos, além de permitirem o emprego de diversificados materiais adsorventes, o que pode baratear ainda mais os custos do processo.

Uma outra vantagem é que após o processo de adsorção, o pós-tratamento é simples. Entretanto, as desvantagens dos processos de adsorção estão no monitoramento do pH, que precisa ser ajustado para refletir alta eficiência, e na presença de alguns íons na água, que podem interferir na adsorção do fluoreto.

3.2 ORIGEM, PRODUÇÃO E CONSUMO DE CAFÉ NO BRASIL

O café tem sua origem geográfica na Etiópia, localizada no nordeste da África. Os etíopes começaram a consumir a fruta do cafeeiro nas refeições, de forma macerada ou misturada em banha. Além disso, produziam também um suco com a polpa da fruta, que passava por processo de fermentação e dava origem a uma bebida alcoólica. Quando o café foi levado para a península arábica, os árabes deram início às técnicas de plantio e propagação da planta. Por volta do ano 1000 passa a ser conhecida a infusão do café, sendo as cerejas fervidas em água, com finalidade medicinal. O processo de torra só foi desenvolvido por volta do século XIV, e após isso o café passou a ser produzido comercialmente (MARTINS, 2017).

Segundo Martins (2017), as primeiras sementes de café foram introduzidas no Brasil apenas no ano de 1727, apesar de o produto do cafeeiro ser conhecido no Brasil desde 1663, onde é citado em uma carta.

“O Brasil é o maior exportador de café no mercado mundial e ocupa a segunda posição entre os países consumidores da bebida. O Brasil responde por um terço da produção mundial de café, o que o coloca como maior produtor mundial, posto que detém há mais de 150 anos” (CONAB [s.d.] apud ABIC, 2020). No ano de 2021, o consumo de café no Brasil foi de quase 21,5 milhões de sacas, correspondendo a um consumo *per capita* de 6,06 kg de café cru ou 4,84 kg de café torrado (ABIC, 2021).

Até chegar à mesa do consumidor, o café passa por uma sequência de processos, a saber: limpeza, processamento, lavagem, separação, secagem e beneficiamento. Na indústria, o café é torrado e posteriormente pode ser comercializado na forma moída ou em grão, ou pode ser transformado em café solúvel (MESQUITA *et al.*, 2016).

No decorrer da industrialização do café são gerados subprodutos, como casca, polpa e grãos defeituosos (defeito preto, verde e ardido - PVA), e essa quantidade de subprodutos é similar à

quantidade de café beneficiado (BRUM *et al.*, 2008; RAMOS *et al.*, 2009; SOCCOL, 2000). Além desses subprodutos, há ainda a borra de café, resíduo gerado na indústria de café solúvel e após o consumo do café torrado e moído. Conforme apontam Durán *et al.* (2016), uma tonelada de café cru libera, em média, 480 kg de borra durante a produção de café solúvel. Considerando, em 2021, que o consumo de café foi de 21,5 milhões de sacas, e que cada saca pesa 60 kg, a geração de borra foi superior a 619 mil toneladas, sem levar em conta a borra gerada após o consumo do café torrado e moído nas residências e nos estabelecimentos comerciais.

Todos esses subprodutos e resíduos gerados apresentam pouco valor comercial, devido à presença de taninos, cafeína e polifenóis, classificados como antinutricionais para alimentação animal e tóxicos para plantas e microrganismos do solo quando em concentração acima de 2,5%. Devido a este fato, a indústria de alimentação animal limita em 10% o uso de polpa de café como ingrediente. Assim, grande parte desses resíduos são descartados em aterros sanitários ou lixões, incinerados ou queimados (HERMANN *et al.*, 2019; MURTHY, NAIDU, 2012).

Pujol *et al.* (2013) estudaram a composição química da borra de café, e esse resíduo apresentou características plausíveis para diversas aplicações potenciais, como biossorvente, como produção de biodiesel e como fonte de antioxidantes. Babu *et al.* (2018) e Ogata *et al.* (2012) empregaram a borra de café como material adsorvente com o objetivo de remover fluoreto, chumbo, nitrito e nitrato. Kelkar *et al.* (2015) e Caetano *et al.* (2013) investigaram a borra de café para produção de bio-óleo e biodiesel, respectivamente. Além disso, Hermann *et al.* (2020) avaliaram o uso da borra de café para utilização em produtos cosméticos.

3.3 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa que investiga a capacidade de certos sólidos de concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes em fluidos. A favorabilidade do processo de adsorção está intrinsecamente relacionada com a área superficial específica (por unidade de massa sólida) do sólido responsável pela adsorção. A espécie acumulada na interface do sólido é designada de adsorvato ou adsorbato; a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é designada por adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Do (1998), a adsorção se ampara em três mecanismos distintos: mecanismos estérico, de equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, o sólido tem poros com tal dimensão que concede a entrada de pequenas moléculas, ao mesmo tempo que impede a entrada de moléculas grandes. O mecanismo de equilíbrio se baseia nas diferentes habilidades do sólido para acomodar diferentes espécies, ou seja, a espécie mais forte de adsorvato é preferencialmente removida pelo sólido. O mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão de diferentes espécies no poro. Dessa forma, ao se controlar o tempo de exposição, a espécie de difusão mais rápida é preferencialmente adsorvida pelo sólido.

Partindo da natureza das forças envolvidas, o processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: fisissorção e quimissorção. No primeiro caso, também denominado de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, a qual pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, análogas às forças de coesão molecular. No segundo caso, também denominado de adsorção química, ocorre a partilha de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, ocasionando uma reação química (VIDAL *et al.*, 2020a). Logo, a quimissorção apresenta maior intensidade de força do que a fisissorção. Apesar de distintas, a fisissorção e a quimissorção não são completamente independentes.

Vidal *et al.* (2020a) apontam as diferenças entre a fisissorção e a quimissorção, de uma forma geral. A adsorção química é caracterizada por uma alta especificidade, e os sítios ativos usados na adsorção química do adsorvato não são encontrados em todas as superfícies sólidas. Além disso, a adsorção química ocorre tão somente nos sítios ativos, sendo por isso chamada de localizada. Os autores destacam que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Já a adsorção física não possui especificidade. Ademais, ela ocorre em toda a superfície adsorvente, sendo chamada de não localizada.

Para avaliar a viabilidade técnica e econômica do adsorvente, é fundamental conduzir estudos de regeneração do material desenvolvido, a fim de examinar sua vida útil, o que pode reduzir o custo do processo e diminuir a quantidade de resíduos indesejados (SHEINTUCH; MATATOV-MEYTAL, 1999). Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), a adsorção física é o principal mecanismo de remoção das impurezas de fases líquidas e gasosas pelo carvão ativado, sendo ela um processo reversível. Assim, a dessorção das impurezas por meio da

regeneração torna a superfície do carvão novamente disponível para adsorção, permitindo que mais de um ciclo de adsorção ocorra.

3.3.1 Fatores influentes no processo de adsorção

A adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Portanto, vários fatores podem interferir no processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (VIDAL *et al.*, 2020a).

O adsorvente apresenta características fundamentais, como área superficial, tamanho e distribuição dos poros, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Em contrapartida, o adsorvato apresenta características relevantes como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

O desempenho do carvão ativado no processo depende da sua estrutura física e química. A primeira abrange parâmetros que determinam a capacidade de adsorção do adsorvente, como área superficial, volume dos poros e distribuição de tamanho dos poros. A segunda é relativa à composição química da superfície exposta, onde a presença de heteroátomos (principalmente oxigênio e nitrogênio) formando complexos de superfície determina o grau de interação da superfície do carbono com o meio (RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001). A seguir será discutido sobre essas características físicas e químicas do carvão ativado, que interferem no desempenho desse material.

A área superficial está proporcionalmente relacionada com a intensidade da adsorção, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. O carvão consiste em uma ampla variedade de poros, com dimensões podendo variar de nanômetros a micrômetros. Os poros podem ser divididos em três grupos de acordo com o padrão da IUPAC (1994): microporos, quando menor que 2 nm; mesoporos, quando as dimensões variarem de 2 a 50 nm; e macroporos, com dimensões acima de 50 nm. A área superficial também está fortemente associada à porosidade, para a qual os microporos dão a maior contribuição (LENG *et al.*, 2021). A heterogeneidade estrutural do carvão é geralmente caracterizada em termos da distribuição de tamanho dos poros, a qual representa um modelo de estrutura interna sólida, que assume que um conjunto equivalente de poros-modelo de formato regular e que não interagem entre si pode representar os espaços

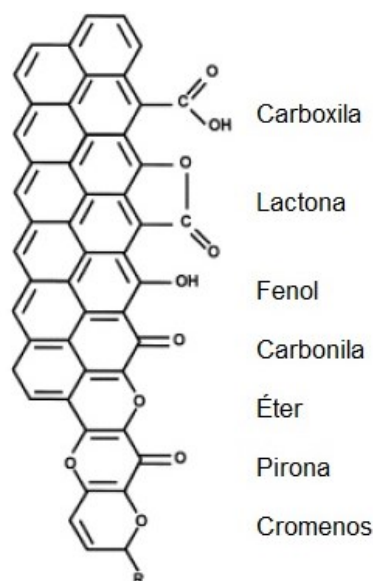
vazios complexos dentro do sólido real. A distribuição de tamanho dos poros está intrinsecamente relacionada às propriedades cinéticas de carvões, e talvez seja o aspecto mais importante para caracterizar a heterogeneidade estrutural de carvões (HU *et al.*, 2008).

É importante frisar que nem toda a porosidade de um carvão ativado tem as mesmas dimensões de entrada. A extensão da adsorção diminui com o aumento do tamanho molecular do adsorvato. Portanto, há mais porosidade disponível para moléculas de tamanho menor do que para moléculas de tamanho maior (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Nos carvões ativados há a presença de heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, que podem advir da própria constituição química do material precursor ou podem ser adicionados durante a ativação ou após o tratamento. Segundo Rodríguez-Reinoso e Sepúlveda-Escribano (2001), esses heteroátomos, na forma de complexos de superfície, modificam intensamente as propriedades adsorativas dos carvões ativados. Além disso, complexos de superfície formados com heteroátomos como oxigênio ou nitrogênio conferem certo grau de polaridade à superfície do carvão, favorecendo sua interação com substâncias polares. Os grupos de superfície formados por oxigênio são os que mais influenciam nas propriedades de superfície e o comportamento de adsorção de carvões ativados.

Ademais, esses complexos de superfície determinam o caráter ácido ou básico do adsorvente. Por exemplo, o oxigênio pode estar presente em carboxilas, lactonas e fenóis, que conferem características ácidas, e pode também estar presente em carbonilas, éteres, piranos e hidroxilas, conferindo características básicas (BANDOSZ, 2006). Na Figura 3.1 estão representados alguns grupos funcionais que podem comumente estar presentes na superfície dos carvões.

Figura 3.1 – Alguns grupos funcionais comumente presentes na superfície dos carvões.



Fonte: Adaptado de Fernandes (2005).

3.3.2 Cinética de adsorção

Conforme descreve Vidal *et al.* (2020b), a cinética de adsorção pode ser compreendida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, em que há transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Variados processos podem guiar a cinética de adsorção: a transferência de massa externa, em que ocorre a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente; a difusão no poro, que acontece pela difusão de moléculas no fluido para dentro dos poros; a difusão na superfície, que acontece pela difusão das moléculas completamente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Diversos modelos lineares podem ser empregados para avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Dentre esses, os modelos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem são os mais usuais (ROCHA *et al.*, 2012). Porém, o mecanismo de adsorção definitivo pode não ser obtido por esses dois modelos, sendo necessário o emprego de modelos da difusão intrapartícula, como o modelo de Weber e Morris. Há ainda a equação de Elovich, que vem sendo aplicada com êxito na adsorção de diferentes compostos em meio líquido.

O modelo de pseudoprimeira ordem é representado pela Equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), expressa pela Equação 3.1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira 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).

Ao integrar a Equação 3.1 e aplicar as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, chega-se à Equação 3.2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.2)$$

O valor de k_1 pode ser determinado por meio do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

O modelo de pseudossegrunda ordem é demonstrado na Equação 3.3 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegrunda ordem (g/(mg.min)).

Ao integrar a Equação 3.3, aplicar as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ e linearizar, chega-se à Equação 3.4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.4)$$

A partir do intercepto e da inclinação da curva do gráfico de (t/q_t) versus t , pode-se obter os valores de q_e e k_2 , respectivamente. Caso o modelo cinético de pseudossegrunda ordem seja admissível, o gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

Weber e Morris (1963) afirmam que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo quando a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser determinado pela Equação 3.5:

$$q_t = K_d \times t^{0,5} + C \quad (3.5)$$

Onde: q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo; t é o tempo (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{min}^{0.5}/\text{g}$); C é a constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

O valor do coeficiente de difusão intrapartícula pode ser obtido da inclinação e o valor da constante relacionada com a resistência à difusão pode ser obtido da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$.

O modelo de Weber e Morris sugere que a difusão intraporo irá controlar o processo de adsorção quando o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero. Porém, uma difusão intrafilme irá controlar o processo de adsorção quando o coeficiente linear for diferente de zero.

A Equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) foi formulada para o estudo cinético de adsorção química de um gás em superfícies sólidas, porém ela vem sendo aplicada na adsorção de diferentes adsorvatos em meio líquido. Na forma linearizada (Equação 3.6), a equação assume a seguinte forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.6)$$

Onde: α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$); β é a constante de dessorção (mg/g); q_t é a quantidade de material adsorvido por quantidade de biomassa (mg/g) utilizada no tempo t ; t é o tempo (min).

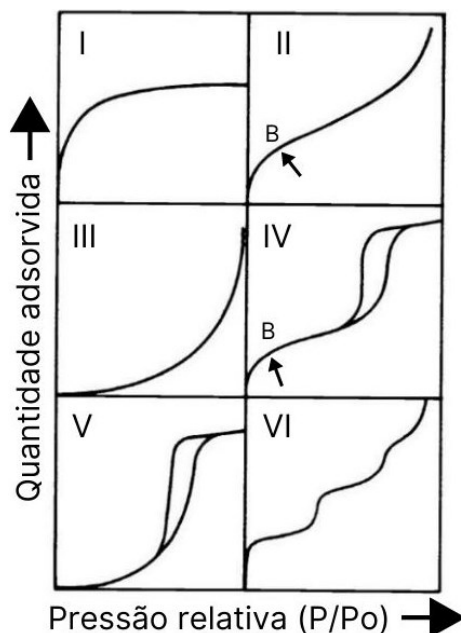
O gráfico de q versus $\ln(t)$ gera uma reta, e os parâmetros α e β são obtidos pelo coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

3.3.3 Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é compreendida como a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente a uma temperatura específica (MACCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Na condição de equilíbrio, tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) (MELO *et al.*, 2020). Por meio de modelos, a relação q versus C_e pode ser expressa na forma matemática, e gráficos das isotermas de adsorção podem ser elaborados.

Para um sistema de adsorção em meio gasoso, as isotermas de adsorção podem ser agrupadas em seis tipos (IUPAC, 1985), representados na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC.



Fonte: adaptado de IUPAC (1985).

As isotermas do Tipo I são fornecidas por sólidos microporosos que possuem superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo carvões ativados), e a quantidade máxima é governada pelo volume de microporos acessíveis, em vez da área superficial interna.

A isoterma do Tipo II é a forma normal de isoterma obtida com um adsorvente macroporoso ou não poroso. Ela representa a adsorção monocamada-multicamada irrestrita. O Ponto B, sinalizado na Figura 3.1, frequentemente é empregado para indicar o estágio em que a cobertura de monocamada está completa e a adsorção multicamada está prestes a começar.

A isoterma do Tipo III não é comum, mas há diversos sistemas (por exemplo, nitrogênio sobre polietileno) que fornecem isotermas com curvatura gradual e um Ponto B indistinto. Nessas situações, as interações adsorvato-adsorvato desempenham um papel crucial.

Na isoterma do Tipo IV, a parte inicial é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, haja vista que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma Tipo II. Esse tipo de isoterma é fornecido por muitos adsorventes industriais mesoporosos.

A isoterma Tipo V é atípica, estando relacionada à isoterma do Tipo III em que a interação adsorvente-adsorvato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos.

A isoterma Tipo VI, em que a precisão das etapas depende do sistema e da temperatura, representa a adsorção multicamada gradual em uma superfície não porosa uniforme. A altura do degrau representa a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida e, no caso mais simples, permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas (IUPAC, 1985).

Para obter uma isoterma de adsorção, adiciona-se uma massa fixa de adsorvente a um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais de adsorvato (C_0) diferentes e conhecidas. Ao atingir o equilíbrio, tem-se a concentração final de adsorvato (C_e) na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q).

Para obter os valores de C_e é necessário separar, com emprego de papel de filtro, por exemplo, após atingir o equilíbrio, o adsorvente da solução. Os valores de q podem ser obtidos ao fazer um balanço de massa (Equação 3.7), igualando a quantidade de adsorvato no adsorvente à quantidade de adsorvato removido da solução. Então, com os valores de C_e e q é possível construir a isoterma de adsorção ao plotar o gráfico q *versus* C_e .

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.7)$$

Onde: q 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 (g).

Na literatura são apresentadas diversas equações de isotermas, mas as equações de Langmuir e de Freundlich são as mais comumente empregadas. Melo *et al.* (2020) afirmam que suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material, no caso do modelo de Langmuir, e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

3.3.3.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir se baseia em algumas premissas: existe um número definido de sítios; cada sítio pode comportar apenas uma molécula; os sítios têm energia equivalente e não há

interação entre as moléculas adsorvidas; ademais, a adsorção ocorre em uma monocamada (MELO *et al.*, 2020). A Equação 3.8 representa a isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.8)$$

Em que: q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_L é uma constante de interação entre adsorvato e adsorvente (L/mg); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A Equação 3.8 pode ser rearranjada, de modo que seja possível determinar os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$. O rearranjo mais empregado está expresso na Equação 3.9.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{máx}} C_e} \quad (3.9)$$

No modelo de Langmuir é bastante empregado o valor de R_L , denominado de fator de separação, um indicativo similar ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. A Equação 3.10 expressa o cálculo de R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.10)$$

O fato de separação R_L pode ser interpretado da seguinte forma: quando $0 < R_L < 1$, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é julgada favorável; quando $R_L > 1$, há indício de que o soluto prefere a fase líquida à sólida; quando $R_L = 1$, a isoterma é linear.

3.3.3.2. Isoterma de Freundlich

O modelo, com características empíricas, relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Ele pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MCKAY, 1996). O modelo de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma grande variedade de adsorventes, incluindo biossorventes (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A Equação 3.11 explicita o modelo.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.11)$$

A forma logarítmica linearizada da Equação 3.11 é apresentada na Equação 3.12.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.12)$$

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg/L); $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{-1-(1/n)} \cdot (\text{g}^{-1}) \cdot \text{L}^{1/n}$).

A constante n está relacionada com a intensidade do processo de adsorção. Geralmente, quando a constante de Freundlich n assume valores entre 1 e 10, a adsorção é dita favorável; quando o valor de n é maior (ou seja, menor valor de $1/n$), isso resulta na interação mais forte entre adsorvente e adsorvato; quando $1/n$ é igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, o que leva a energias idênticas de adsorção para todos os sítios (DELLE SITE, 2001).

3.4 CARVÃO ATIVADO

De acordo com Lehmann e Joseph (2009), carvão, também chamado de *biochar*, é o material produzido pela decomposição térmica de matéria orgânica em atmosfera com suprimento limitado de oxigênio (O_2) e a temperaturas relativamente baixas ($< 700^\circ\text{C}$). O carvão pode ser denominado 'carvão ativado' quando sofrer o processo de 'ativação', que pode ser conduzido de várias maneiras usando, por exemplo, vapor d'água ou produtos químicos, muitas vezes em alta temperatura ($> 700^\circ\text{C}$). Esse processo tem como objetivo aumentar a área de superfície para uso em processos industriais, como a filtração e a adsorção (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Uma outra definição é apresentada pela IUPAC (1997), que conceitua carvão ativado como o material poroso de carbono que foi sujeito a reação com gases, por vezes com a adição de produtos químicos, como por exemplo cloreto de zinco (ZnCl_2), antes, durante ou após a carbonização para aumentar suas propriedades adsorativas. Por meio do controle do processo de carbonização e ativação, é possível obter diferentes porosidades.

Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006), o carvão ativado pode ser feito a partir de madeiras duras, casca de coco, caroço de fruta, carvão e sistemas macromoleculares sintéticos,

dentre outros materiais orgânicos naturais. Contudo, apesar de todo material orgânico natural sofrer carbonização e se transformar em carvão poroso, nem todo material orgânico natural pode ser usado para sintetizar carvão ativado, pois só alguns fornecem carvões ativados comercialmente atraentes.

O carvão ativado possui certas características morfológicas, como estrutura amorfa, uma grande área de superfície interna e um alto grau de porosidade, fazendo dele um valioso material carbonáceo para diversas aplicações ambientais (ADELEYE *et al.*, 2021).

De acordo com Ruthven (1984), a superfície do carvão é inerentemente apolar, embora a oxidação da superfície possa resultar em uma leve polaridade. Como consequência, esses adsorventes tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. A fim de diminuir a resistência à transferência de massa, os carvões ativados usados para adsorção da fase líquida geralmente têm diâmetros de poro um pouco maiores do que aqueles usados para adsorção da fase gasosa.

Recentemente, diversas pesquisas vêm sendo divulgadas sobre o uso de resíduos e subprodutos da agroindústria como material precursor para produzir carvão ativado, como por exemplo casca de coco (PANCHAL *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2003), casca de ovo (PANCHAL *et al.*, 2019), casca de café (PAREDES-LAVERDE *et al.*, 2019; RAMIREZ *et al.*, 2020), borra de café (ALVES *et al.*, 2019), estévia (YOKOYAMA *et al.*, 2019), bagaço da cana-de-açúcar (TUESTA *et al.*, 2021), bagaço de malte (TUESTA *et al.*, 2021), casca de arroz (PAREDES-LAVERDE *et al.*, 2019), chichá-do-cerrado (QUESADA *et al.*, 2021), pseudo-caule de bananeira (SILVA *et al.*, 2021) e casca da semente de girassol (ALVEAR-DAZA *et al.*, 2020).

Ao empregar resíduos e subprodutos da agroindústria como precursores na produção de carvão ativado, dois importantes aspectos podem ser mencionados: o custo de produção do carvão ativado é menor, pois o material precursor já está disponível, não exigindo gasto adicional com a extração; a mitigação de passivo ambiental, visto que esses resíduos e subprodutos necessitam de um tratamento/disposição adequados ou, caso contrário, podem causar poluição ou ainda contaminação de solos e águas.

3.5 A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

A porosidade do carvão (que será definida e discutida mais adiante), apesar de ser estimulada na carbonização, não é suficientemente desenvolvida para a maioria das aplicações. Assim, torna-se necessário desenvolvê-la mais ainda, por meio da criação de mais porosidade, alargamento da porosidade existente, modificações nas superfícies das porosidades e ainda por meio da modificação do próprio processo de carbonização. Para atingir esses objetivos, pode-se empregar o processo de ativação, que se divide em dois tipos: física e química.

3.5.1 Ativação Física

O processo de ativação física (ou, mais adequadamente, térmica) é composto por dois estágios de tratamento térmico, que ocorrem em alta temperatura, geralmente entre 800-1000 °C. No primeiro tratamento térmico ocorre a pirólise do material carbonáceo sob uma atmosfera inerte, processo conhecido como carbonização. Esse processo remove elementos não carbonados, como hidrogênio e oxigênio, desenvolvendo um esqueleto de carbono (carvão), com uma estrutura de poros primitiva. A temperatura de carbonização, a taxa de aquecimento e o tempo de exposição são os principais parâmetros empíricos que determinam o rendimento do processo, apesar de ser grande sua influência nas características texturais do carvão. A porosidade principiante do material carbonizado fica bloqueada pelo alcatrão produzido no processo térmico, limitando o processo de adsorção a uma baixa capacidade. Dessa forma, um segundo tratamento térmico, denominado ativação, precisa ser conduzido, com o propósito de remover o alcatrão que está bloqueando os poros e porventura ainda desenvolver uma porosidade mais desenvolvida. Este segundo tratamento ocorre com emprego de reagentes oxidantes, como dióxido de carbono, vapor de água e a mistura entre eles (RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Quando a pirólise ocorre em presença de oxigênio molecular, este consome material de carbono, provocando ignição e queima. Isso ocorre na superfície externa e não penetra no interior do carbono. Assim, não ocorre nenhum aumento de porosidade (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

3.5.2 Ativação Química

O precursor é moído até um tamanho de partícula desejado, e então é impregnado com uma solução concentrada de algum composto desidratante, denominado agente ativante. A moagem adequada garante homogeneidade da mistura com o reagente. Depois, a mistura é seca e tratada termicamente sob atmosfera inerte em temperaturas variando de 400 a 700 °C. Em seguida, o agente ativante é removido por lavagem com água. O objetivo do agente ativante é decompor o material celulósico, por meio de tratamento térmico, onde a estrutura final dos poros é formada. Os compostos desidratantes inibem a formação de alcatrão e outros subprodutos, promovendo um maior rendimento de carvão neste processo (acima de 30% em peso), em comparação com a ativação física (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Na ativação química, a distribuição do tamanho dos poros e a área superficial, para um determinado agente ativante e material precursor, são determinadas pela razão entre a massa do produto químico e a massa da matéria-prima, denominada grau de impregnação. Logo, quanto maior for o grau de impregnação, maior será o tamanho dos poros do carvão ativado produzido. Além disso, a temperatura de pirólise e o tempo de imersão também são determinantes no processo (RODRÍGUEZ-REINOSO; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, 2001).

Como afirmam Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), dos diversos reagentes propostos para ativação química (cloreto de zinco, ácido fosfórico, cloreto de alumínio, cloreto de magnésio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio etc.), na indústria são majoritariamente empregados cloreto de zinco, ácido fosfórico e hidróxido de potássio.

Este tipo de ativação proporciona algumas vantagens em relação à ativação física, tais como maior rendimento e uso de uma única etapa que ocorre em temperaturas mais baixas (ao contrário da ativação física, que exige uma etapa de carbonização em temperaturas mais altas e uma etapa posterior de ativação). Assim, a ativação química oferece uma estrutura porosa mais desenvolvida, além de empregar um menor tempo de ativação e um consumo mais baixo de energia. Entretanto, o lado desfavorável é o alto custo dos agentes de ativação empregados (LIMA, 2013).

3.6 CINZAS DA QUEIMA DE EUCALIPTO PARA O TRATAMENTO QUÍMICO DO CARVÃO

As cinzas de biomassa ou cinzas vegetais são o resíduo derivado da combustão completa da lenha com a finalidade de gerar calor e vapor. O calor é utilizado para proporcionar a secagem de grãos em silos, tijolos em olarias, aquecimento de aves na avicultura, já o vapor é utilizado para a geração de energia elétrica.

A caracterização das cinzas de eucalipto foi discutida por Borlini *et al.* (2005), que obtiveram cinzas da queima de lenha de eucalipto com alta quantidade de óxido de cálcio (CaO) e dióxido de silício (SiO₂), além de quantidades significativas de óxido de potássio (K₂O) e óxido de magnésio (MgO). Os autores afirmam que a grande porcentagem em peso de CaO, de 32,6%, está relacionada com a presença de carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio. Resende (2013) obteve uma porcentagem de CaO igual a 27,4% e Vaske (2012) obteve um valor superior, de 48,99%. De acordo com Foelkel (2011), a variabilidade na composição das cinzas é justificada pela qualidade da madeira e pelas condições operacionais da caldeira, além de possíveis contaminações de terra/areia e pedras.

Muitos pesquisadores têm explorado amplamente o uso de cátions metálicos (como cálcio, alumínio, ferro, lantânio) no processo de modificação e produção de carvão ativado. Porém, os íons de alumínio, ferro e lantânio podem ser liberados no meio ambiente, provocando efeitos tóxicos no ambiente aquático, assim como nos seres vivos presentes neste meio. De modo contrário, os íons de cálcio não são considerados tóxicos para o ambiente aquático. Ademais, é um elemento abundante e com baixo custo (LIU; SHEN; QI, 2019). Assim, as cinzas de eucalipto, por conter carbonato e hidróxido de cálcio, podem ser um material promissor na produção de carvão ativado, principalmente na etapa de ativação química.

No processo de ativação, agentes químicos ácidos ou básicos podem ser empregados. A ativação alcalina é empregada com o intuito de aumentar a área superficial e os grupos funcionais contendo oxigênio do carvão. Neste tipo de modificação, uma carga superficial positiva é criada na superfície do carvão, o que colabora para a adsorção de contaminantes carregados negativamente (PANWAR; PAWAR, 2022), como o fluoreto.

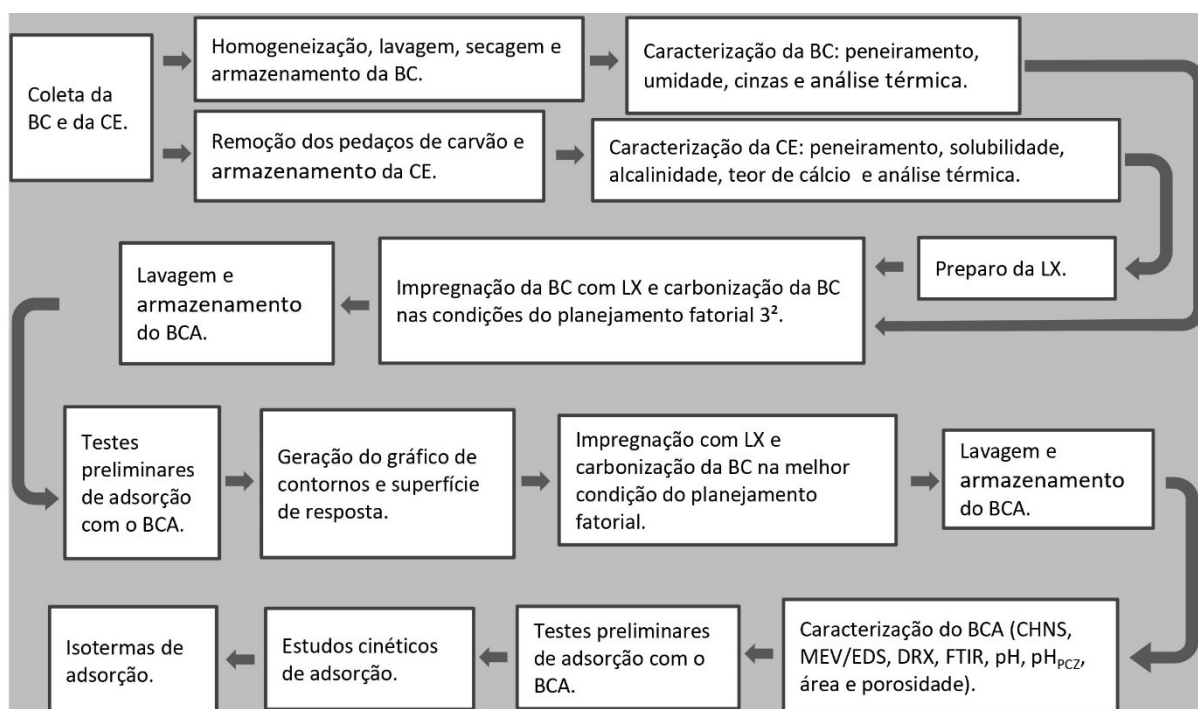
Como há presença, nas cinzas de eucalipto, de carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio, acredita-se que tal material possa ser promissor na ativação química de adsorventes. Além

disso, será um agente ativante de baixo custo, ao contrário dos agentes de ativação usualmente utilizados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 4.1 é apresentado o fluxograma de todos os processos executados neste trabalho para preparação dos materiais e execução dos experimentos de caracterização dos materiais e de adsorção do fluoreto, envolvendo a borra de café (BC), a cinza de eucalipto (CE), a lixívia da cinza de eucalipto (LX) e o biocarvão ativado (BCA).

Figura 4.1 – Fluxograma dos processos empregados.



Nota: BC = borra de café; CE = cinza de eucalipto; LX = lixívia da cinza de eucalipto; BCA = biocarvão ativado; CHNS = análise elementar; MEV/EDS = microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia por dispersão de energia; DRX = difratometria de raios x; FTIR = espectroscopia de absorção na região do infravermelho; pH = potencial hidrogeniônico; PCZ = ponto de carga zero.

4.1 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS E PREPARO DA BC e CE

Foram coletados 850 g de BC úmida (Figura 4.2a) em uma panificadora após o preparo da bebida e 1.933,25 g do resíduo da queima da lenha de eucalipto (CE e carvão) (Figura 4.2c) em uma fazenda, ambas localizadas no município de Itaberaí-GO. Após a coleta de BC, o material foi espalhado em forma metálica para secagem a temperatura ambiente (Figura 4.2b).

A BC foi homogeneizada, lavada com água ultrapura quente (cerca de 60 °C) e seca a 105 °C por 24 h em estufa (BOUCHENAFSA-SAÏB *et al.*, 2014). Depois, o material foi armazenado em frasco com tampa em temperatura ambiente.

Com o intuito de separar os pedaços de carvão da CE, removeu-se manualmente os pedaços grosseiros de carvão do resíduo da queima da lenha de eucalipto (Figura 4.2d), e o restante do resíduo (denominado CE) foi armazenado em frasco com tampa em temperatura ambiente para os ensaios de caracterização.

Figura 4.2 – Borra de café úmida (a), borra de café seca (b), cinza de eucalipto com pedaços de carvão (c) e pedaços de carvão separados da cinza de eucalipto (d).



4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BC e CE

Com relação à BC, foram realizados o peneiramento, teor de umidade, teor de cinzas, análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Quanto à CE, foram realizados o peneiramento, ensaio de solubilidade, ensaio de alcalinidade e teor de cálcio.

A análise do teor de cinzas é um parâmetro com importante influência sobre o processo de adsorção, pois um alto teor de cinzas indica presença de minerais, que causam efeito prejudicial no processo adsorativo (ALVES, 2018). A análise térmica é de grande valia por fornecer o perfil de degradação do material, podendo ser acompanhados o tempo e a temperatura (LIMA *et al.* 2020). O ensaio de alcalinidade indica a presença dos íons hidróxido, carbonato e bicarbonato. Já o teor de cálcio é relevante para indicar a percentagem de cálcio na solução, indicado em termos de CaCO_3 . Estes dois últimos experimentos são cruciais para planejar o processo de ativação química, empregado aqui na produção do biocarvão.

4.2.1 Peneiramento

O experimento foi realizado no Laboratório de Pesquisas Químicas Tecnológicas - IFG. Para a execução do peneiramento, foi usado um agitador eletromagnético de peneiras da marca e modelo Bertel. As amostras de BC e CE foram inseridas na peneira de maior abertura e as outras peneiras foram acopladas, em ordem crescente de numeração (e, conseqüentemente, ordem decrescente de abertura), no agitador eletromagnético. A agitação foi programada para amplitude de 1,5 e tempo de agitação igual a 5 minutos.

O peneiramento foi realizado com o objetivo de identificar na BC qual percentagem de massa estaria disponível na faixa granulométrica mais comumente empregada. Na literatura, foi observado o emprego de BC variando de 8 *mesh* a 100 *mesh* (CAMPOS *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2019; BABU *et al.*, 2018). A peneira de maior abertura disponível era a de 30 *mesh*. Assim, foram selecionadas as peneiras com malhas de aberturas 30, 35, 45, 60, 80 e 100 *mesh*.

Com relação à CE, o peneiramento teve como propósito separar os pedaços de carvão da CE. Para tal, selecionou-se a massa passante na peneira de 100 *mesh*, de forma a obter um material bem fino para preparar a LX.

4.2.2 Teor de umidade da BC

Adotou-se a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008, p. 98-99). Foram pesados 2 g de BC em cápsula de porcelana, estando esta previamente tarada. A cápsula com BC foi aquecida por 24 horas em estufa a 105 °C e depois resfriada em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Por fim, pesou-se a cápsula com a BC seca, a fim de conhecer a umidade por diferença com a cápsula tarada.

4.2.3 Teor de cinzas da BC

Adotou-se a metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2008, p. 105-106). Uma cápsula de porcelana foi aquecida em mufla a 550 °C por 2 horas. Depois, a mesma foi resfriada em dessecador até atingir a temperatura ambiente e o peso foi aferido. Em seguida, foram pesados 5 g de BC na cápsula de porcelana, que foi levada ao forno mufla a 550 °C por 3 h e depois foi conferido o peso final após resfriada.

4.2.4 Análise térmica da BC

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o analisador térmico Netzsch STA 449F3, empregando uma faixa de 30 a 900 °C e uma taxa de aquecimento de 10 K/min sob atmosfera de gás nitrogênio a um fluxo de 40 mL/min. A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (Crti/UFG).

4.2.5 Solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio da CE

A solubilidade da CE foi determinada por meio da NBR 10006 (ABNT, 2004). Foram selecionadas 15 distintas massas de cinzas (1, 2, 4, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, em termos percentuais de massa de CE para massa de água ultrapura), para 20 mL de água ultrapura. Após agitação constante em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB, as amostras ficaram em repouso por 24 h. Posteriormente, cada amostra foi filtrada, com aferimento prévio da massa de cada filtro, e o respectivo filtro contendo os sólidos retidos foi seco em estufa por 24 h. Então, cada filtro foi pesado, obtendo a massa de sólidos suspensos. Por subtração da massa inicial obteve-se a massa de sólidos dissolvidos de cada amostra. Assim, determina-se o ponto (ou concentração) de saturação da solução quando a concentração de sólidos dissolvidos não apresentar variação significativa. O experimento foi realizado em duplicata.

Realizados em duplicata, o ensaio de alcalinidade obedeceu às diretrizes da NBR 13736 (ABNT, 1996) e o teor de cálcio foi determinado por meio do método de emissão atômica, em que foi gerada a curva de calibração do fotômetro de chama FP-I Series, da marca Bioevokepeak, para converter as medidas de emissão em concentração de analito.

Conhecendo o teor de cálcio na CE, foi preparada a LX contabilizando a percentagem representativa dos carbonatos e hidróxidos da CE, em termos de CaCO_3 , que atuaram na modificação química da BC durante a etapa de carbonização. Os detalhes do preparo estão expostos no tópico 0.

4.3 PRODUÇÃO DO BCA

Foi desenvolvido um planejamento experimental de três níveis e dois fatores (3^2), em que as variáveis independentes foram a temperatura e a concentração de agente ativante na LX. Com base na literatura (Alves, 2018; Block *et al.*, 2021; Guijarro-Aldaco *et al.*, 2011; Ogata *et al.*, 2012), três temperaturas foram selecionadas para compor o delineamento experimental com o objetivo de avaliar a melhor condição de carbonização: 500, 575 e 650 °C. Com relação à segunda variável no delineamento experimental, taxa de impregnação da BC (peso de agente ativante, em termos de CaCO_3 , por peso de BC), foram admitidas as proporções de 5, 10 e 20%. No planejamento experimental, a variável resposta foi a eficiência de remoção de fluoreto, em percentagem. O tempo de carbonização, também definido com base na literatura (Alves *et al.*, 2019; Ogata *et al.*, 2011), foi fixado em 2 horas, de forma a minimizar a perda de massa.

Para gerar os resultados do planejamento fatorial 3^2 , foi empregado o software *RStudio*. Dessa forma, foram gerados o gráfico de contornos e a superfície resposta.

A carbonização e a ativação foram feitas em uma única etapa em forno horizontal da marca Sanchis, modelo único, com tubo cerâmico, apresentado na Figura 4.3, e rotação do motor em 7,25 rpm, empregando-se rampa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás nitrogênio de 200 mL/min, conforme valores adotados em outros trabalhos (BARBOSA, 2021; ALVES, 2018; BOLIGON, 2015; BOUDRAHEM; SOUALAH; AISSANI-BENISSAD, 2011).

Para a etapa de ativação química da BC, foi preparada uma solução “estoque” contendo CE e água ultrapura, denominada LX, de tal forma que estejam solubilizados na solução saturada de LX os compostos responsáveis pela ativação química, quantificados em termos de CaCO_3 . Para isso, uma quantidade de massa de CE, relativa à concentração de saturação, determinada no ensaio de solubilidade (4.2.5), foi adicionada a 1 (um) L de água ultrapura em um béquer e este foi mantido em repouso por 24 h após homogeneização da solução. Finalizado o repouso, foi feita a filtração da solução em papel de filtro qualitativo. O filtrado foi então armazenado em frasco devidamente tampado à temperatura ambiente.

Figura 4.3 – Forno horizontal Sanchis com tubo cerâmico.



A impregnação da BC ocorreu da seguinte forma: 50 g de BC foram impregnados com três volumes diferentes de LX, obedecendo as taxas de impregnação de 5%, 10% e 20%, respectivamente, correspondentes à massa de agente ativante, em termos de CaCO_3 , por massa de BC. A amostra foi então homogeneizada manualmente com uma colher. A Equação 4.1 demonstra o cálculo do volume correspondente à impregnação. Após isso, conforme metodologia descrita por Boudrahem, Aissani-Benissad e Aït-Amar (2009), a mistura foi submetida à temperatura de 85 °C por 7 h em estufa para incorporação do agente na matriz carbonácea e posteriormente elevou-se a temperatura para 110 °C, mantendo a amostra nessa condição por 24 h.

$$\text{Volume (mL)} = tx_i \cdot \frac{m_{bo} \cdot V_{se}}{100 \cdot m_{\text{CaCO}_3}} \quad (4.1)$$

Em que: tx_i é a taxa de impregnação, que assumiu valores de 5, 10 e 20; m_{bo} é a massa de BC; V_{se} é o volume de solução estoque preparada; m_{CaCO_3} é a massa em termos de carbonato de cálcio na solução estoque preparada.

O cálculo da massa em termos de carbonato na solução estoque é apresentado na Equação 4.2:

$$m_{\text{CaCO}_3}(\text{g}) = 100 \cdot \frac{C_s \cdot V_{se}}{\% \text{CaCO}_3} \quad (4.2)$$

Em que: C_s é a concentração de saturação da solução de CE, denominada LX; $\% \text{CaCO}_3$ é o teor de cálcio em termos de carbonato de cálcio.

O adsorvente foi lavado por imersão em uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L sob agitação por 20 min e, em seguida, com água ultrapura várias vezes até pH próximo da neutralidade (ALVES, 2018). Posteriormente, o BCA foi seco em estufa por 24 h a 110 °C e armazenado em frasco devidamente tampado.

O rendimento de produção do BCA foi calculado pela Equação 4.3.

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{M_b}{M_p} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde: M_b é a massa de BCA produzido (g); M_p é a massa de precursor utilizada (g).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BCA E DA BC

4.4.1 Análise Elementar CHN

Para determinar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio do BCA e da BC foi empregado um analisador CHNS/O 2400 Series II da marca PerkinElmer. A análise foi conduzida no Núcleo de Extensão do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) do BCA

Esta técnica utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em um microscópio óptico convencional para fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida. As imagens do BCA foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Jeol JSM7100-F com tensão de aceleração de elétrons de 5kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios-X Oxford Instruments Max-n 80 acoplado ao microscópio. A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - Crti.

4.4.3 Difratometria de raios X (DRX)

Esta é uma técnica de caracterização de materiais que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos e permite fornecer a estrutura de um material suficientemente cristalino, a análise qualitativa e quantitativa e ainda o tamanho de partícula (LIMA *et al.*, 2020a). Foi usado o equipamento Bruker D8 Discover. As amostras de BC e BCA foram submetidas à radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40 mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 3° a 100° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida. A análise foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - Crti.

4.4.4 Determinação dos grupos funcionais

Os grupos funcionais da BC e do BCA foram determinados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). O método de Boehm foi usado para determinar os grupos de superfície apenas do BCA.

Para a FTIR, foi usado o equipamento Bruker Vertex 70, com resolução de 4 cm^{-1} , 64 medidas e varredura na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , por ser a região mais utilizada na caracterização de adsorventes. As análises da BC e do BCA foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - Crti.

Para determinar os grupos funcionais do BCA pelo método de Boehm, foram preparadas soluções padronizadas de NaOH, Na_2CO_3 e NaHCO_3 na concentração de $0,1\text{ mol L}^{-1}$, para os grupos ácidos, e solução padrão de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$, para os grupos básicos. Adicionou-se 250 mg de BCA e 30 mL de cada uma das bases e 30 mL do ácido em quatro Erlenmeyers de 250 mL. Os Erlenmeyers foram fechados com Parafilm e colocados sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente.

A determinação dos grupos ácidos ocorreu da seguinte forma: as 3 soluções com as bases foram filtradas e o excesso de base foi titulado com HCl ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), usando-se o indicador fenolftaleína. Foi também executado um teste em branco, sem adição de BCA. A quantidade de grupo ácido em termos de mmol/g foi determinada a partir da diferença do volume de solução de HCl gasto na titulação da amostra e do branco. A quantidade de grupos carboxílicos foi dada

pelo valor calculado a partir da reação com o bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na reação com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação com hidróxido de sódio e carbonato de sódio (ALMEIDA, 2015).

A determinação dos grupos básicos ocorreu como disposto a seguir: a solução com HCl foi filtrada e o excesso de ácido foi titulado com NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), usando-se o indicador fenolftaleína. Foi também executado um teste em branco, sem adição de BCA. Dessa forma, a diferença do volume de NaOH consumido na titulação do branco pela amostra foi convertido em mmol de base neutralizada pelo ácido por grama de BCA (ALMEIDA, 2015).

4.4.5 Determinação do pH e do potencial de carga zero (pH_{PZC}) do BCA

Para determinar o pH, foi adicionado 1,0 g de BCA e 100 mL de água ultrapura em um béquer de 500 mL. O béquer foi então coberto com um vidro de relógio e o conteúdo foi fervido por 5 minutos. Em seguida, o líquido foi filtrado com papel de filtro qualitativo e o valor de pH da solução foi aferido (FITO *et al.*, 2019).

O potencial de carga zero foi determinado utilizando o “experimento dos 11 pontos”, proposto por Park e Regalbuto (1995). Assim, 50 mg de BCA foram adicionados a 20 mL de solução aquosa de NaCl ($0,1 \text{ mol/L}$) em frascos Erlenmeyer de 125 mL e 11 condições de pH inicial foram ajustadas, com exceção do pH 7. Para ajustar o pH, foi utilizada solução de HCl e NaOH na concentração de $0,1 \text{ mol/L}$. As soluções foram submetidas a agitação em um incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB por 24 h a 100 rpm e $25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e depois foram filtradas em papel de filtro qualitativo. Posteriormente, o pH final de cada um dos frascos foi medido. O pH_{PZC} foi determinado pelo gráfico de pH final *versus* pH inicial.

4.4.6 Avaliação da área e porosidade por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K da BC e do BCA

A área superficial e a porosidade foram examinadas por meio das isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio à temperatura de $-195,85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma faixa de pressão relativa de 10^{-6} a 1, utilizando o equipamento ASAP 2020 Plus da marca Micromeritics. A área superficial foi determinada pelo método de BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller (1938). O

volume total de poros foi obtido da isoterma de dessorção a partir do volume de gás nitrogênio dessorvido na pressão relativa de 0,95. A área de microporos foi estimada utilizando método t-plot e o diâmetro médio e a distribuição dos poros foram determinados pelo método BJH, relatado por Barrett, Joyner e Halenda (1951). A análise foi executada na Central Analítica do Instituto de Química – IQ/UFG.

4.5 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Primeiramente, foi feito um teste preliminar de adsorção com os BCAs produzidos no delineamento experimental, para determinar qual a melhor condição de impregnação de agente ativante e de carbonização. Para isso, foram usados 25 mL de solução de fluoreto de sódio a 10 mg/L, 50 mg de BCA, sem correção do pH (pH natural da solução). As amostras foram submetidas a agitação em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB por 24 h a 100 rpm e 25 ± 1 °C. As amostras foram, então, filtradas em papel de filtro qualitativo e a leitura de fluoreto foi feita.

Posteriormente, foram realizados testes de adsorção do fluoreto com o BCA produzido a partir do resultado do delineamento experimental, para verificar a influência da dosagem de BCA, a influência da concentração de adsorvato e a influência da temperatura na adsorção. Além disso, foi feito um ensaio de adsorção com a BC para verificar sua capacidade de adsorção.

Em todos os experimentos, a leitura da concentração de fluoreto foi feita por potenciometria, ao empregar eletrodo íon-seletivo (ISE) para fluoreto, de acordo com o método 4500-F (APHA, 2017).

4.5.1 Influência da dosagem de BCA na adsorção

Com o intuito de investigar o efeito da massa de carvão no processo de adsorção do fluoreto, massas de carvão de 20, 50, 80, 110 e 140 mg foram colocadas em contato com 25 mL de solução de fluoreto de sódio a 10 mg/L em Erlenmeyer de 125 mL, sendo essas dosagens de adsorvente selecionadas com base na faixa de valores empregados na literatura (OGATA *et al.*, 2012; BABU *et al.*, 2018; CAMPOS *et al.*, 2021; ROVANI *et al.*, 2014). O pH foi ajustado com base no resultado do ensaio do potencial de carga zero, descrito no item 4.4.5. Os frascos foram mantidos sob agitação em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca

SOLAB por 24 h a 100 rpm e 25 ± 1 °C. As amostras foram, então, filtradas em papel de filtro qualitativo e a leitura de fluoreto foi feita. A quantidade de fluoreto adsorvida por massa de adsorvente (q_e) foi calculada por meio da Equação 4.4.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \cdot V \quad (4.4)$$

Onde: q_e representa a capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg/g; C_0 é a concentração inicial de fluoreto, em mg/L; C_e é a concentração de fluoreto no equilíbrio, em mg/L; m é a massa do BCA, em g; V é o volume da solução de fluoreto de sódio, em L.

4.5.2 Influência da concentração de adsorvato na adsorção

Para o desenvolvimento deste experimento, o pH foi ajustado com base no resultado do ensaio do potencial de carga zero, descrito no item 4.4.5, e a massa de BCA foi aquela que promoveu maior remoção de fluoreto, ou seja, o resultado obtido no experimento descrito em 4.5.1.

Assim, o BCA foi colocado em contato com 25 mL de solução de fluoreto de sódio com concentrações variando de 1,5 mg/L a 10 mg/L, sob agitação em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB por 24 h e temperatura de 25 ± 1 °C. Tal faixa de concentração foi selecionada de acordo com valores relatados na literatura (CETESB, 2014; MARTINS *et al.*, 2018; OMS, 2017). Por fim, foi feita a filtração das amostras em papel de filtro qualitativo e a leitura remanescente de fluoreto foi feita. A quantidade de fluoreto adsorvida por massa de adsorvente (q_e) foi calculada por meio da Equação 4.4.

4.5.3 Influência da temperatura na adsorção

Para verificar se o aumento da temperatura influencia na remoção de fluoreto do meio aquoso, foram realizados experimentos com duas temperaturas, a 25 ± 1 °C e a 50 ± 1 °C. Foram fixados os valores de pH, massa de BCA e concentração de adsorvato a partir dos resultados dos ensaios descritos nos itens 4.4.5, 4.5.1 e 4.5.2, respectivamente. A quantidade de fluoreto adsorvida por massa de adsorvente (q_e) foi calculada por meio da Equação 4.4.

4.5.4 Capacidade de adsorção da BC

Para avaliar a capacidade de adsorção da BC, todos os parâmetros analisados nos ensaios anteriores (pH, massa de BCA, concentração de adsorvato), com exceção da temperatura, que foi mantida em 25 °C, foram ajustados para os valores que apresentaram melhor condição no processo adsorativo, e após 24 h de agitação entre BC e solução de fluoreto em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB, a leitura da concentração remanescente de fluoreto foi feita. O experimento foi realizado em duplicata. A quantidade de fluoreto adsorvida por massa de adsorvente (q_e) foi calculada por meio da Equação 4.4.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi determinada analisando a remoção de fluoreto da solução aquosa, onde alíquotas foram retiradas nos intervalos de tempo (min) de 15, 30, 60, 120, 240, 480, 840 e 1.440, intervalos usualmente empregados na literatura (ALVES, 2018; BABU *et al.*, 2018). Assim, uma quantidade de BCA, obtida pelo ensaio descrito em 4.5.1, foi adicionada em 25 mL de solução de fluoreto (10 mg/L) em valor de pH determinado no item 4.4.5, em frasco de 125 mL, mantido sob agitação em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB a 100 rpm e temperatura de 25 ± 1 °C. As alíquotas foram filtradas em papel de filtro qualitativo e a leitura de fluoreto foi feita.

Os dados do estudo cinético de adsorção de fluoreto foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Weber e Morris e Elovich, conforme as Equações 3.2, 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente. O ajuste aos modelos foi apreciado usando os parâmetros de cada modelo e o fator de correlação linear (R^2).

4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich a partir dos dados de equilíbrio obtidos no ensaio de adsorção de fluoreto. Para o ensaio, a quantidade de massa de BCA que apresentou melhor performance no experimento descrito no tópico 4.5.1 foi adicionada em 25 mL de solução de fluoreto em variadas concentrações, em frascos Erlenmeyer de 125 mL, mantidos sob agitação em incubadora *shaker* refrigerada modelo SL-223 da marca SOLAB a 100 rpm,

em um período de tempo definido com base no ensaio da cinética de adsorção, a 25 ± 1 °C. O pH da solução foi ajustado considerando o ensaio do item 4.4.5. As concentrações de fluoreto (mg/L) empregadas foram de 0,0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0, faixa que engloba valores abaixo do VMP pela legislação brasileira, assim como valores detectados em águas naturais. Apesar de conter na literatura valores superiores a 10 mg/L, essas concentrações são casos muito pontuais. Após o experimento, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e a leitura de fluoreto foi feita.

A quantidade adsorvida de fluoreto foi estipulada pela Equação 4.4. Com os dados de equilíbrio, foi elaborado o gráfico q_{eq} versus C_{eq} no *software* Origin e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Equações 3.9 e 3.12, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, são apresentados os resultados de caracterização das cinzas de eucalipto (CE) e da borra de café (BC). Posteriormente, estão divulgados os resultados da caracterização das propriedades químicas e físicas da BC e do biocarvão ativado (BCA). Por fim, são exibidos os resultados da produção e do processo adsorativo do BCA.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BC E CE

Neste tópico estão apresentados os resultados dos ensaios de: teor de umidade, teor de cinzas e análise térmica da BC; solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio da CE; peneiramento da CE e BC.

5.1.1 Peneiramento da CE e BC

A massa coletada de CE foi igual a 1.933,25 g e, após selecionar o material passante na malha de 100 *mesh* (0,149 mm), ou seja, retido no fundo, a massa final foi de 500,63 g (25,6% da massa total). Com relação à BC, foram coletados 850,10 g e, após separar a fração compreendida entre 35 e 100 *mesh* (0,5 a 0,149 mm), a massa final foi de 674,50 g (79,3% da massa total). As massas retidas em cada peneira estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Frações de massa da cinza de eucalipto e da borra de café em cada peneira.

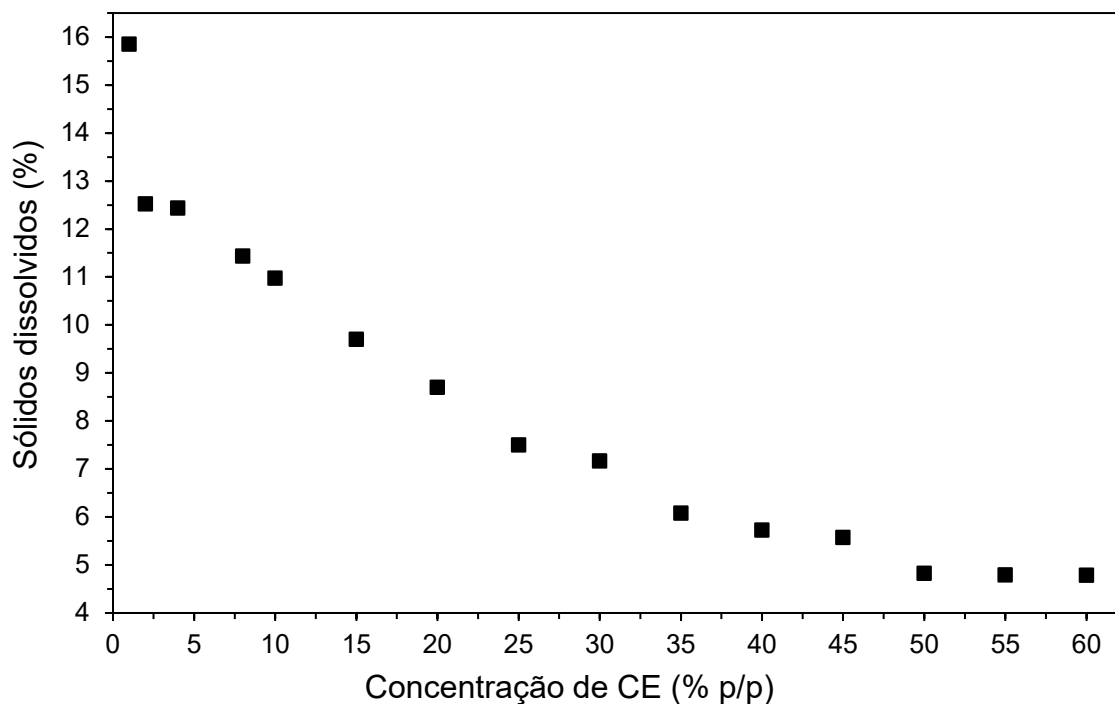
Cinza de eucalipto			Borra de café		
Peneira (<i>mesh</i>)	Massa retida (g)	Massa retida (%)	Peneira (<i>mesh</i>)	Massa retida (g)	Massa retida (%)
>10	749	38,8	> 30	18,6	2,2
20	144,5	7,5	35	188,1	22,1
30	105,1	5,5	45	112,4	13,2
40	88,9	4,6	60	100,6	11,8
60	69,2	3,6	80	178,1	21
100	276,1	14,3	100	95,4	11,2
Fundo	500,6	25,6	Fundo	156,9	18,5
Total	1.933,3	100	Total	850,1	100

5.1.2 Solubilidade, alcalinidade e teor de cálcio da CE

O ensaio de **solubilidade** é apresentado na Figura 5.1. O ponto de saturação é atingido quando a LX contém cerca de 50% de massa de CE. A partir dessa massa de CE, a percentagem de

sólidos dissolvidos não apresenta variação significativa com o aumento da concentração de CE na LX. A média, desvio padrão e coeficiente de variação dos 3 últimos pontos, onde se verificou a estabilização da massa dos sólidos dissolvidos, foram 4,8, 0,02 e 0,42%, respectivamente. O ensaio de solubilidade é importante para avaliar a capacidade de transferência de substâncias alcalinas presentes na cinza de eucalipto.

Figura 5.1 – Resultado da solubilidade da cinza de eucalipto.



Os valores de **alcalinidade** da LX podem ser visualizados na Tabela 5.2. Pode-se inferir que a concentração média de carbonatos é superior a 27.700 mg/L e a concentração média de hidróxidos supera os 5.500 mg/L. Portanto, a presença de carbonatos é cerca de cinco vezes maior em relação aos hidróxidos, e ainda não é observada concentração de bicarbonatos na LX. Mensurar a alcalinidade é importante para avaliar se o resíduo sólido em questão apresenta potencial para ser usado na ativação química de adsorventes.

Tabela 5.2 – Valores médios de alcalinidade da lixívia, em termos de carbonato de cálcio, com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação.

Alcalinidade	Valor médio (mg/L)	Desvio Padrão (mg/L)	Coeficiente de variação (%)
Alcalinidade de hidróxidos	5.548,7	218,7	3,9
Alcalinidade de carbonatos	27.755,3	1.525,3	5,5
Alcalinidade de bicarbonatos	0	0	-

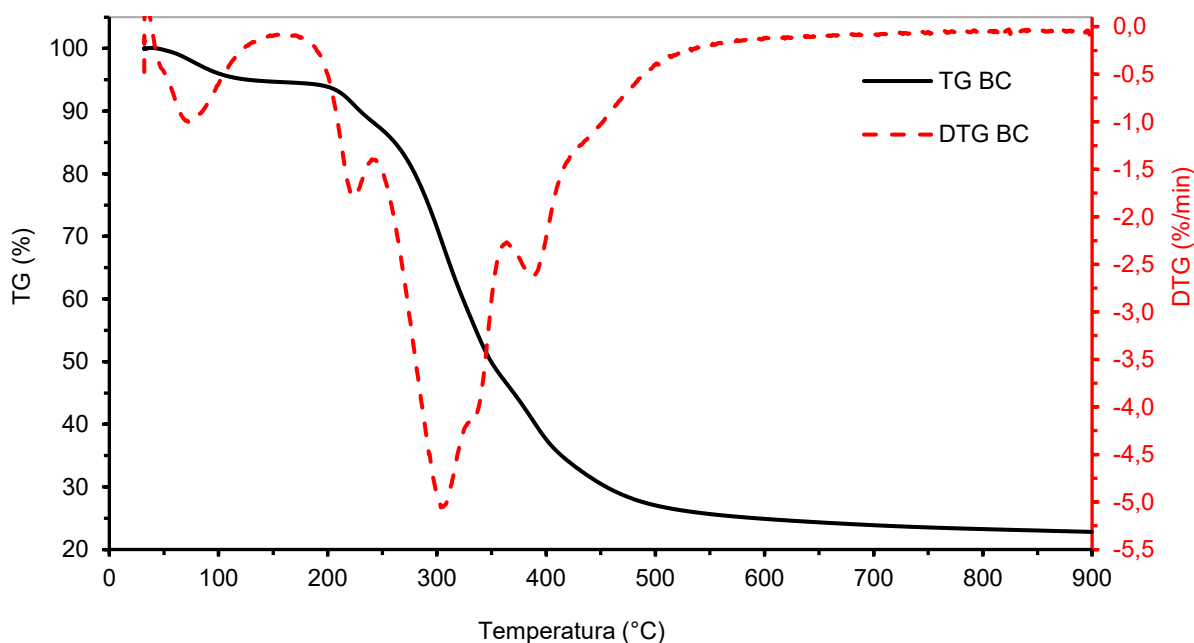
Com relação ao **teor de cálcio**, sua concentração foi de 1.131,28 mg/L, valor determinado a partir da equação de calibração do equipamento. Como o volume de solução usado no

experimento foi de 100 mL, então a massa de cálcio na amostra foi de 113,13 g. Para a realização do experimento, foram usados 500 mg de CE, o que indicou que a percentagem de cálcio na LX é de 22,58%. O teor de cálcio é relevante, pois permite uma quantificação das substâncias alcalinas que estão envolvidas no processo de ativação química do adsorvente.

5.1.3 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial da BC

Os resultados da TG/DTG da BC são apresentados na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Termogravimetria e termogravimetria derivada da borra de café.

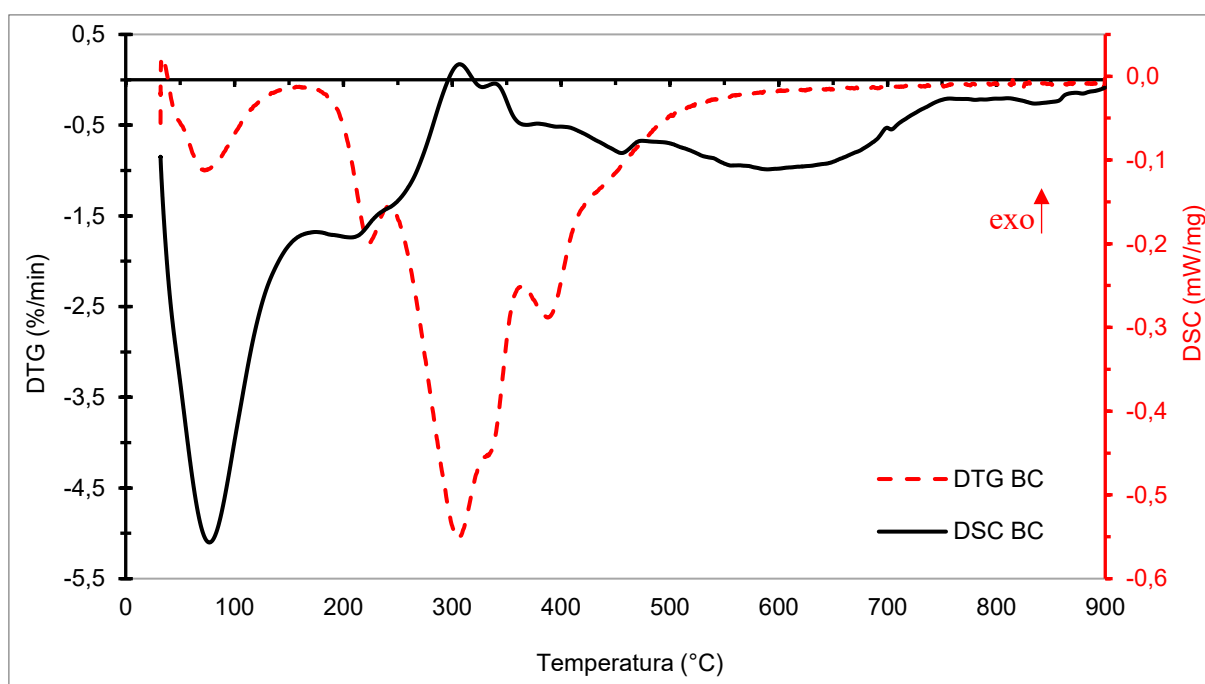


Abaixo de 200 °C é observada uma pequena perda de massa, de pouco mais de 6%, relacionada com a remoção de umidade e de compostos orgânicos voláteis leves. De acordo com Singh, Mahanta e Bora (2017), este estágio de perda de massa é denominado período de secagem. Segundo Júnior (2017), na faixa de temperatura entre 300 °C e 500 °C ocorre a decomposição da hemicelulose, celulose, lignina e ainda de compostos extrativos do café, como gorduras, óleos essenciais etc. Na Figura 5.1, a variação mais intensa da massa em função do tempo ocorre por volta de 303 °C, relacionada sobretudo com a decomposição dos extrativos do café (JÚNIOR, 2017). Nesta faixa de temperatura (300 °C a 500 °C), a perda de massa foi de cerca de 44%. De forma geral, a hemicelulose é decomposta majoritariamente na faixa de temperatura

entre 220-315 °C, a celulose sofre pirólise na faixa de temperatura compreendida entre 315-400 °C, e por fim a lignina é decomposta até cerca de 900 °C, com maior intensidade em temperaturas superiores (DHYANI, 2017).

Pelos resultados da DSC/DTG da BC (Figura 5.3), é possível observar a perda de umidade no primeiro pico do gráfico de DSC, pouco antes de 100 °C, onde ocorre um evento endotérmico. A decomposição dos extrativos do café (óleos essenciais, gorduras etc.) é evidenciada em outro pico, desta vez exotérmico, notado próximo de 300 °C. Por volta de 600 °C, há uma perda de massa relacionada com a pirólise da lignina e de outros compostos de maior peso molecular (ARAÚJO, 2021).

Figura 5.3 – Termogravimetria derivada e calorimetria exploratória diferencial da borra de café.



5.1.4 Teor de umidade e teor de cinzas da BC

O teor de umidade e o teor de cinzas estão apresentados na Tabela 5.3. A BC apresentou um teor de umidade de 1,5% e um teor de cinzas de 1,6%. Alves (2018) e Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014) também investigaram o teor de cinzas da borra de café, com valores de 1,8% e 1,3%, respectivamente. Segundo Toledo *et al.* (2005), o teor de cinzas indica a presença de aditivos minerais não carbônicos que podem causar um efeito deletério no processo de adsorção, pois interferem na interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. As cinzas

promovem um bloqueio na porosidade da matriz carbônica e adsorvem preferivelmente moléculas de água, já que possuem perfil hidrofílico.

Tabela 5.3 – Teor de umidade e teor de cinzas da borra de café.

TEOR DE UMIDADE			TEOR DE CINZAS			
Massa inicial (g)	Massa final (g)	Teor de umidade (%)	Massa da cápsula (g)	Massa da BC (g)	Massa final (g)	Teor de cinzas (%)
2,00	1,97	1,50	109,34	5,00	109,42	1,60

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DA BC E DO BCA

5.2.1 Análise elementar CHN

Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4, juntamente com resultados de outros autores.

Tabela 5.4 – Análise elementar da borra de café e do carvão ativado comparados com dados da literatura.

Material	Referência	% C	% H	% N
Borra de café (BC)	Este trabalho	52,7	7,4	2,1
	JÚNIOR (2017)	49,0	7,0	2,9
	BOK <i>et al.</i> (2012)	54,6	6,6	4,0
	SANTOS (2022)	52,7	2,1	7,4
	ALVES <i>et al.</i> (2019)	53,9	1,7	7,9
Biocarvão ativado (BCA)	Este trabalho	77,6	1,9	3,5
	SANTOS (2022)	61,8	4,8	3,0
	ALVES <i>et al.</i> (2019)	90,2	2,3	2,5

Ao se comparar os teores de carbono na BC (52,7%) e no BCA (77,6%), verifica-se que o processo em etapa única de carbonização e ativação química proporcionou ao carvão um incremento de carbono de quase 25%. Este incremento é devido ao tratamento termoquímico, que promove a ruptura das ligações químicas menos estáveis no material carbonáceo, a remoção de heteroátomos na forma de gás ou compostos líquidos e ainda o ordenamento da estrutura carbonácea (NOWICKI, 2016).

Os teores de carbono na BC, coletados da literatura e expostos na Tabela 5.4, mostram valores próximos do valor obtido neste trabalho. Com relação aos teores de hidrogênio e nitrogênio, os valores obtidos por Alves *et al.* (2019) e Santos (2022) apresentam discrepância dos outros valores apresentados. Tal discrepância pode ser justificada pela diferença entre os solos onde

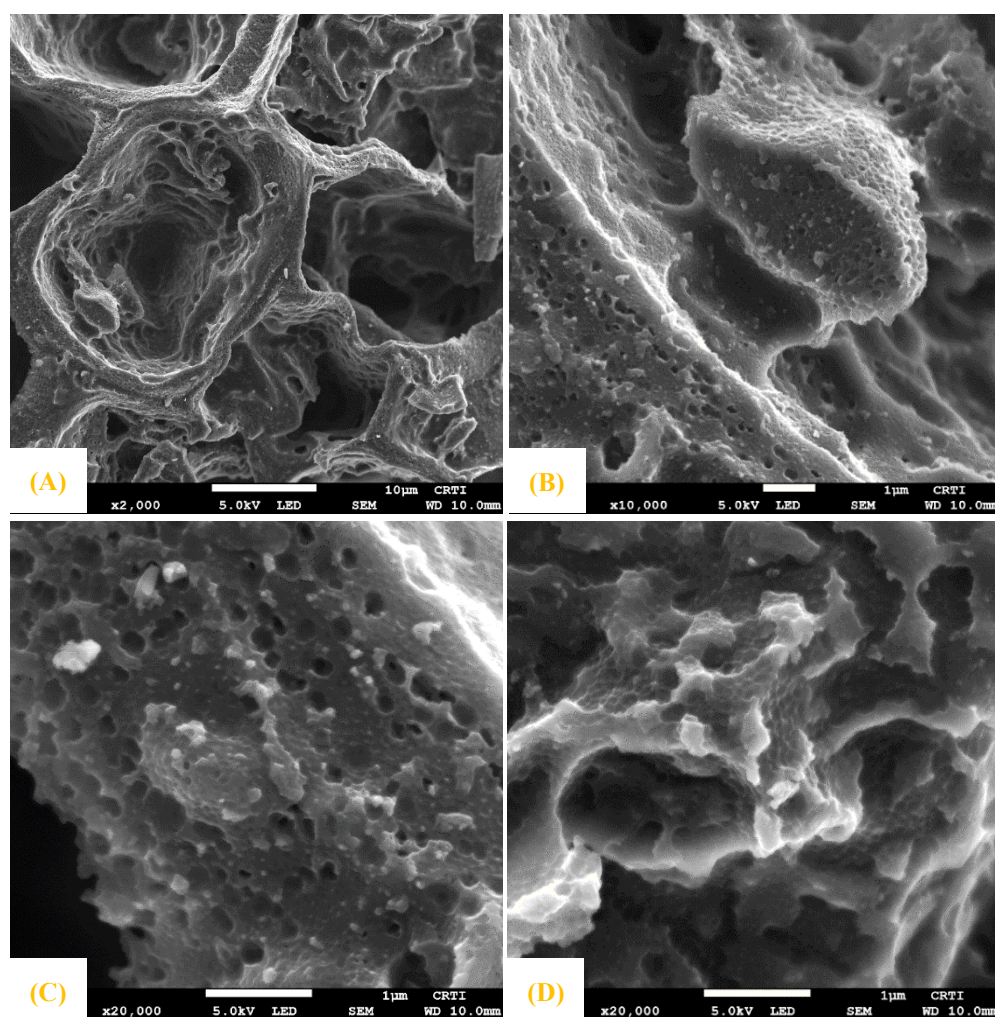
foram cultivados os pés de café, além das próprias espécies de café que compuseram cada BC analisada.

Com relação ao BCA, o adsorvente que apresentou menor teor de carbono foi o produzido por Santos (2022), em que foi usado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para ativar biocarvão produzido a partir de BC. Alves *et al.* (2019) produziram BCA com cloreto de zinco, a 500 °C e 2 h, alcançando teor de carbono igual a 90,2%, demonstrando quase 13% de diferença com BCA produzido neste trabalho, ativado com LX.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A MEV (Figura 5.4) foi empregada para determinar a microestrutura do BCA produzido.

Figura 5.4 – Micrografias do biocarvão ativado com ampliação de: 2.000 (a); 10.000 (b); 20.000 vezes (c) e (d).

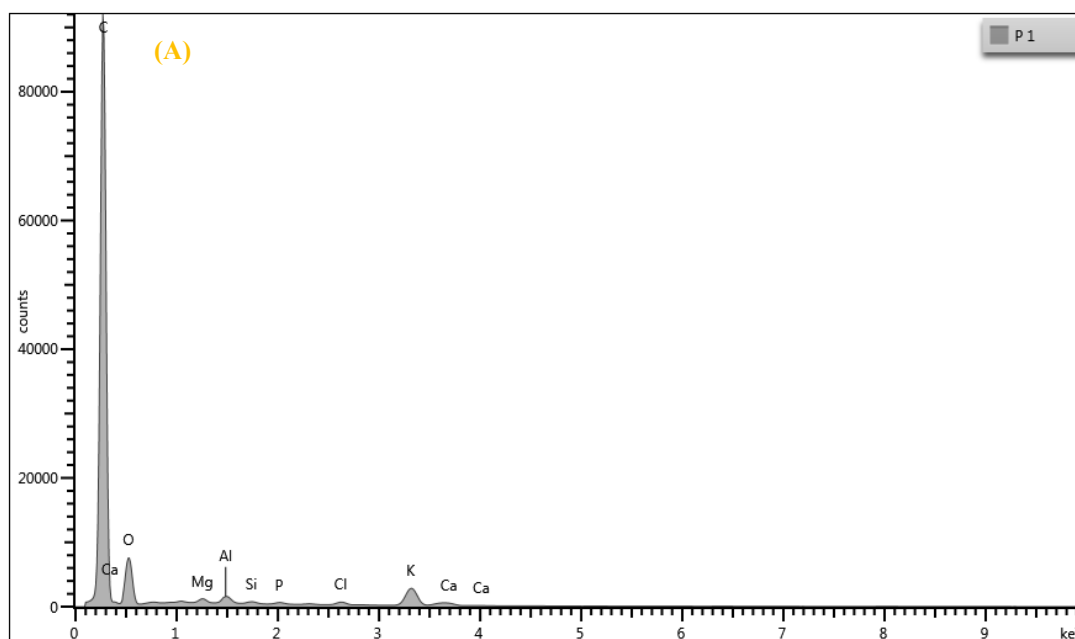


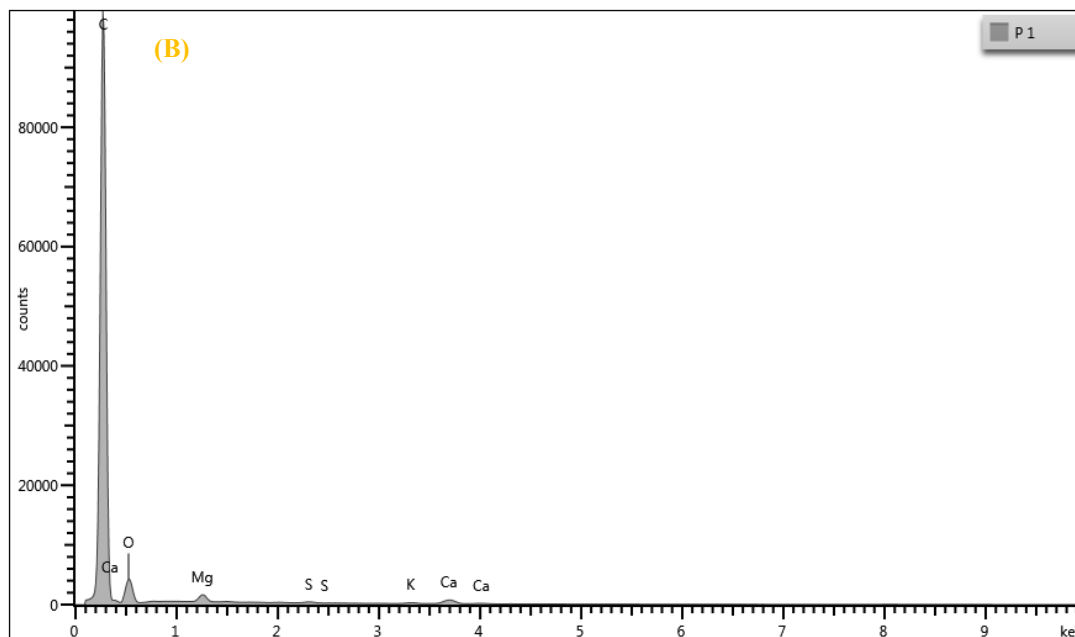
Verifica-se visualmente a presença de poros com dimensões superiores a 50 nanômetros, o que é indicativo da presença de macroporos, conforme classificação da IUPAC (1994). Para averiguar a presença de meso e microporos, faz-se necessário avaliar a área e porosidade por adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, sendo o resultado apresentado em 5.2.6.

Como explica Lima *et al.* (2020a), para processos de adsorção em meio líquido, grande parte dos materiais utilizados na literatura apresenta macro ou mesoporos, onde a seletividade está mais relacionada com as interações entre adsorvato e os grupos superficiais presentes do que com o tamanho dos poros. Chen *et al.* (2010) afirmam que o raio do flúor é em nanoescala, com valor bem inferior a 1 nm, o que torna propícia a penetração do íon fluoreto na camada interna dos adsorventes, até os poros.

A análise de EDS, apresentada na Figura 5.5, indicou picos de carbono, cálcio, oxigênio, enxofre, magnésio, potássio, alumínio, cloro, silício e fósforo. Além disso, as imagens de EDS não projetaram nenhum pico de flúor, confirmando a ausência do contaminante no BCA produzido, o que, segundo Babu *et al.* (2018), colabora para um gradiente máximo de concentração, que leva a maiores taxas de adsorção.

Figura 5.5 – Espectroscopias por dispersão de energia de partículas do biocarvão ativado.

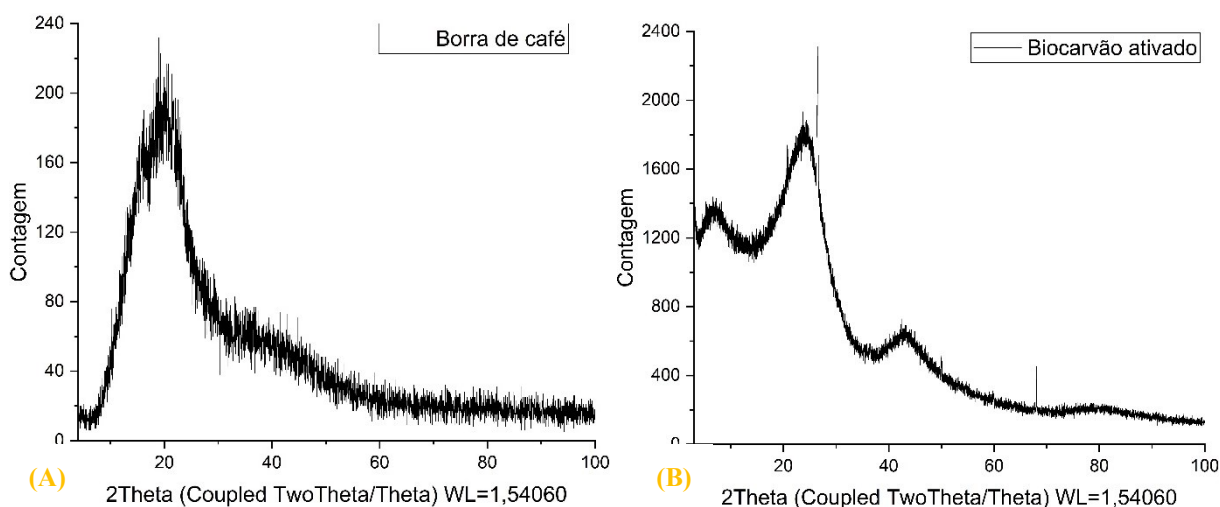




5.2.3 Difratomia de raios X (DRX)

Na Figura 5.6 estão plotados os difratogramas da BC e do BCA. É possível observar bandas largas próximas de $2\theta \sim 20^\circ$ e $2\theta \sim 24^\circ$ para ambos os materiais, fato característico de materiais amorfos contendo celulose e ainda carbono grafítico (LIMA, 2013). É ainda observada uma banda larga em $2\theta = 43^\circ$ para o BCA, indicando espalhamento por difusão do carbono amorfo (GAO *et al.*, 2015), característico de carvões ativados. Conforme expõem Lima *et al.* (2020a), o pico característico em $2\theta = 26^\circ$ na amostra de BCA indica a fase cristalina da celulose.

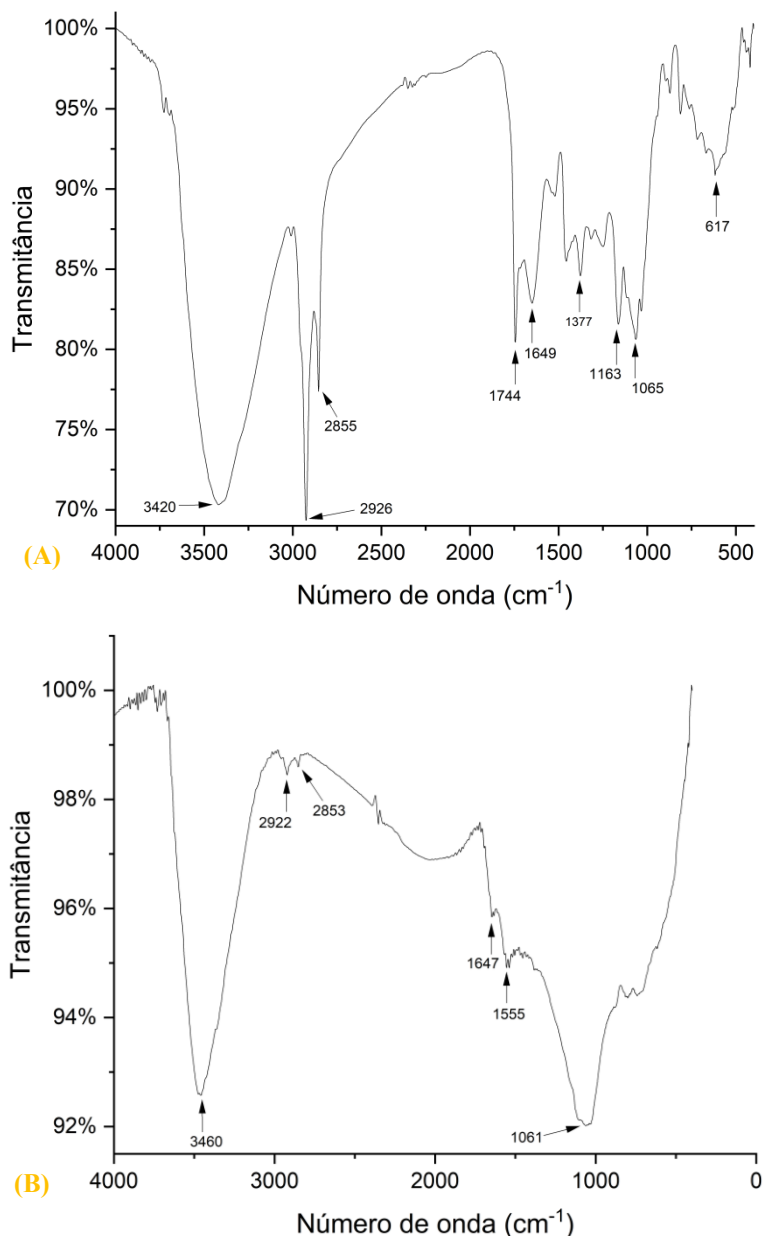
Figura 5.6 – Difratomas da borra de café (A) e do biocarvão ativado (B).



5.2.4 Determinação dos grupos funcionais

Na Figura 5.7 estão apresentados espectrogramas na região do infravermelho da BC e do BCA, respectivamente, o que permitiu identificar diversas estruturas orgânicas nas superfícies dos distintos materiais.

Figura 5.7 – Espectro de infravermelho da borra de café (A) e do biocarvão ativado (B).



Os resultados do estudo dos principais grupos de superfície ácidos e básicos do BCA pelo método de titulação de Boehm estão dispostos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Principais grupos de superfície ácidos e básicos presentes no biocarvão ativado.

Grupos ácidos (mmol/g)			Grupos básicos (mmol/g)
Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
10,7	0,72	0	2,52

Dos grupos ácidos, os grupos carboxílicos foram os mais expressivos, com 10,7 mmol por grama de BCA, seguido de grupos lactônicos, com 0,72 mmol/g, e ausência de grupos fenólicos na superfície do BCA. A concentração de grupos básicos foi igual a 2,52 mmol/g.

As bandas de 3.420 cm^{-1} e de 3.460 cm^{-1} , na BC e no BCA, são características de estiramento axial de O-H de grupos de álcool e ainda dos grupos hidroxila da água, relatado na maioria das análises FTIR de carvão ativado. Dhillon, Prasad e Kumar (2016) apontam que, na presença de grupos hidroxila, pode ocorrer reação de troca de ligantes com o fluoreto.

É possível notar duas bandas, em 2926 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} para a BC e 2.922 cm^{-1} e 2.853 cm^{-1} para o BCA, relacionadas com as vibrações de estiramento simétricos e assimétricos de C-H em cadeias alifáticas, o que corresponde a grupos alquila, metil e metileno. As bandas de 1.649 cm^{-1} e 1.647 cm^{-1} indica presença de carbonilas, ácidos carboxílicos e ésteres. É reportado na literatura a influência dos grupos carboxílicos na adsorção do fluoreto, principalmente em pH ácido, devido ao efeito protonado desses grupos (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011).

As bandas situadas entre 1.700 cm^{-1} e 1.600 cm^{-1} , com um pico acentuado em 1649 cm^{-1} na BC, muito provavelmente estão associadas à presença de ácidos clorogênicos e cafeína. A banda sinalizada em 1.555 cm^{-1} no BCA pode indicar estiramento de grupos funcionais C=O, como cetonas e carbonilas. Na BC, a banda de 1377 cm^{-1} é indicativa de deformação axial de -CN de grupos aminos e amidas e a banda de 1163 cm^{-1} é relativa à vibração de estiramento de C-O-C, o que pode significar presença de compostos de anel piranose. Segundo Miretzky e Cirelli (2011), grupos funcionais aminos ficam disponíveis para troca iônica com íons fluoreto, o que pode favorecer o processo adsortivo.

As bandas de 1.065 cm^{-1} e 1.061 cm^{-1} apontam estiramento de C-O e deformação de C-O, além de indicar presença de grupos C-N, como nitrilas (YANG *et al.*, 2007; BABU *et al.*, 2018; BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014; LIMA *et al.*, 2020a).

5.2.5 Determinação do pH e do potencial de carga zero (pH_{PCZ}) do BCA

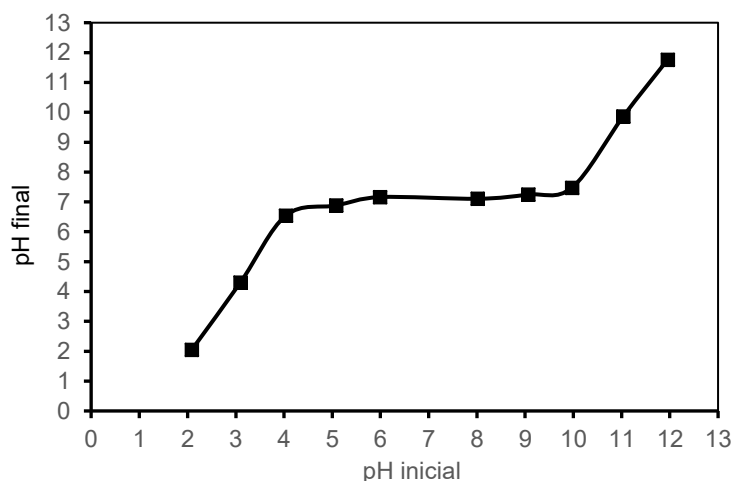
O BCA produzido apresentou pH igual a 8,89. Uma forma de analisar a tendência de uma superfície de se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), valor de pH em que a carga líquida do adsorvente é nula. Assim, quando o pH assume valores inferiores ao pH_{PCZ}, a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, como o fluoreto (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Durante a execução do pH_{PCZ}, não foi possível ajustar o pH para o valor de 1, pois a própria solução de ácido clorídrico 0,1 M não atingiu pH igual a 1. Assim, o experimento iniciou com pH igual a 2 e encerrou com pH igual a 12.

O pH_{PCZ} do BCA foi igual a 7,17. Oliveira (2018), ao investigar carvão de palha de café, encontrou valor de pH_{PCZ} próximo de 10, o que indica que a superfície do carvão se torna protonada em pH inferior a 10 e favorece a adsorção de compostos aniônicos. Santos (2022) produziu biocarvão feito de BC e ativado com peróxido de hidrogênio com um pH_{PCZ} igual a 3,85, com o objetivo de também avaliar a remoção de fluoreto. Neste caso, o pH do meio líquido deve estar abaixo de 3,85 para que a superfície do adsorvente se torne carregada positivamente e o processo de adsorção do fluoreto seja favorecido. Em escala maior de tratamento, tal fato encarece os custos, visto que demanda mais insumos para baixar o valor do pH, que depois precisa ser elevado novamente antes da distribuição da água para a população.

O gráfico de pH final *versus* pH inicial está representado pela Figura 5.8.

Figura 5.8 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do biocarvão ativado.



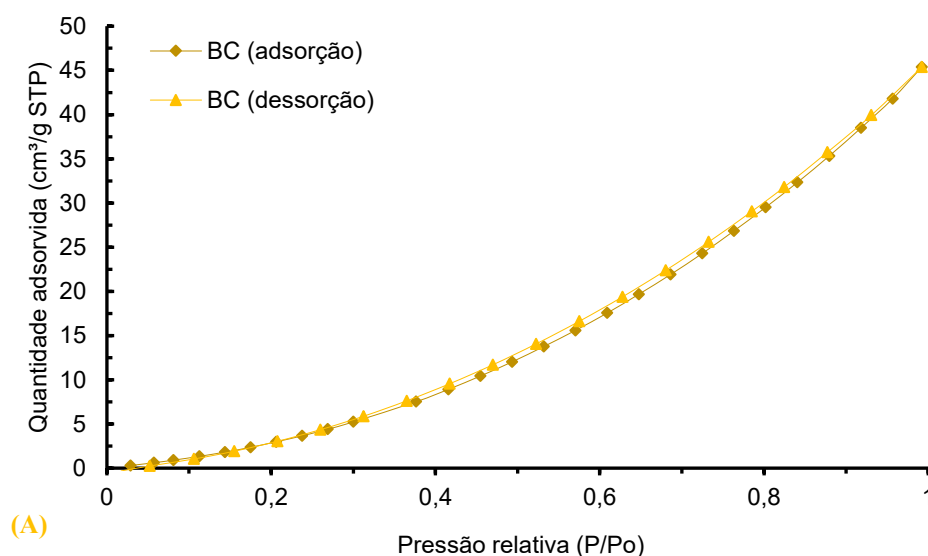
Assim, para a adsorção de compostos aniônicos, como o fluoreto, valores de pH abaixo de 7,17 favorecem o processo, pois é garantida uma maior interação eletrostática entre o adsorvato e o adsorvente.

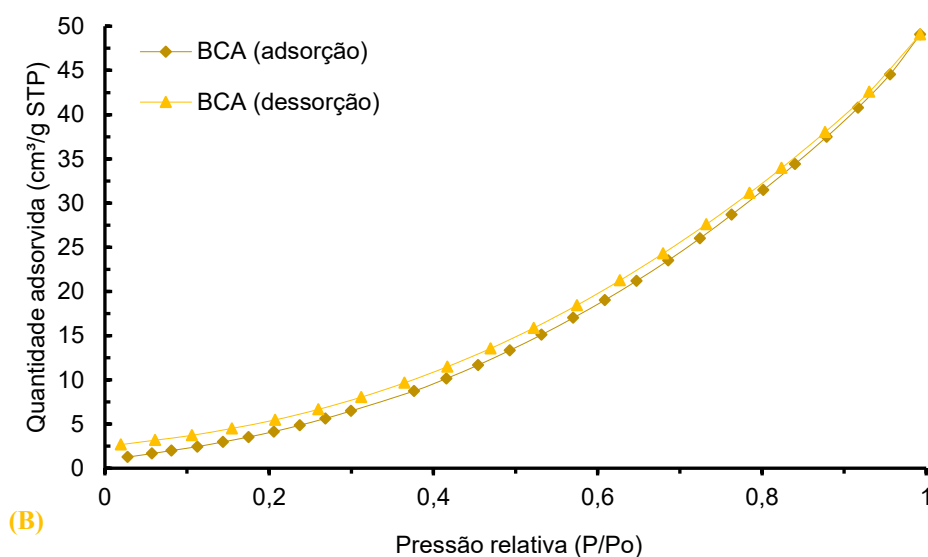
5.2.6 Avaliação da área e porosidade da BC e do BCA por adsorção e dessorção de N₂ a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77 K estão apresentadas na Figura 5.9.

Segundo a classificação da IUPAC (1985), as isotermas aparentam ser do tipo V, que se assemelham ao tipo III, porém indicam presença de mesoporos (2 – 50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Estes dois tipos de isotermas são pouco frequentes, de acordo com Figueiredo e Ribeiro (1989). As isotermas do tipo III e V retratam uma curvatura gradual e um ponto B indistinto. Nessas situações, as interações do adsorvato com a camada já adsorvida desempenham um papel crucial, pois as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com a superfície do sólido adsorvente (LIMA *et al.*, 2020). Ainda conforme classificação da IUPAC (1985), a histerese observada parece ser do tipo H3, caracterizada por agregados de partículas em forma de placa dando origem a mesoporos em forma de fenda.

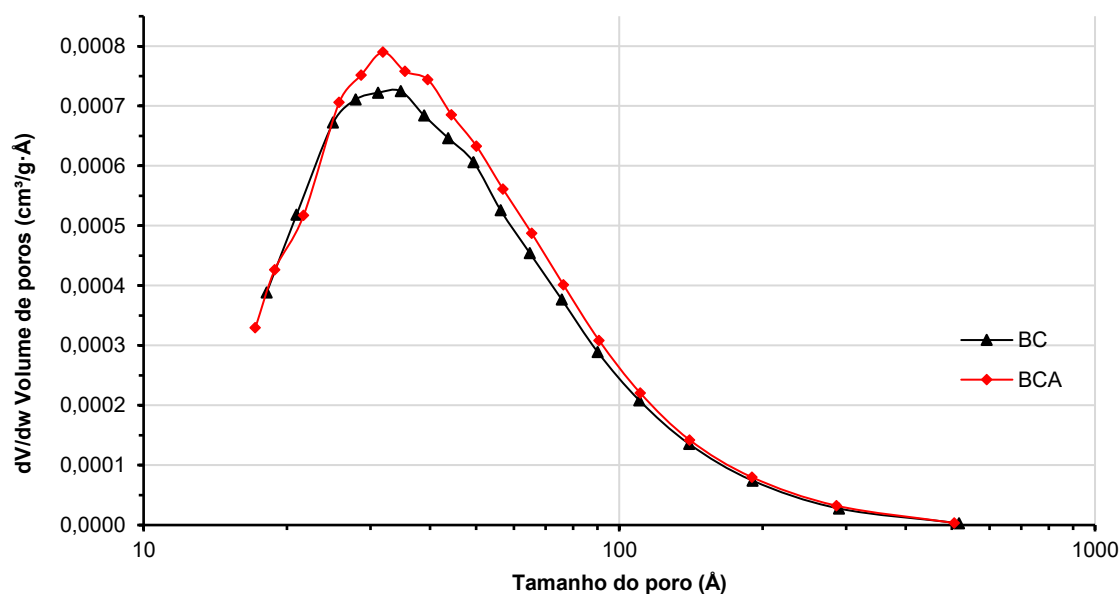
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio para borra de café (A) e biocarvão ativado (B).





A distribuição de tamanho de poros da BC e do BCA é apresentada na Figura 5.10. Analisando a distribuição de tamanho de poros dos adsorventes, os diâmetros médios de ambos ficaram bem próximos, assumindo valores de 61 e 63 Å para BC e BCA, respectivamente, correspondente a mesoporos, segundo a classificação da IUPAC (1985). Para ambos adsorventes, o maior volume de poros ocorreu em diâmetro de 30 Å.

Figura 5.10 – Distribuição dos poros da borra de café (BC) e do biocarvão ativado (BCA).



Como pode ser observado na Tabela 5.6, a BC apresentou um valor de área superficial mais de 8 vezes superior ao do BCA. Block *et al.* (2021) produziram um carvão feito de borra de café e modificado com carbonato de cálcio em pó, com temperatura de carbonização de 650 °C,

obtendo um valor de área superficial igual a 17,9 m²/g, valor 21% menor do que o obtido no presente trabalho. Na BC, a área de microporos representou cerca de 77,6% da área superficial. No BCA não houve presença de área de microporos.

O BCA apresentou uma área superficial específica relativamente baixa, de 21,74 m²/g, o que pode ser justificado pela ruptura dos microporos decorrente do processo de ativação, que leva à redução da área superficial. Nesse contexto, o processo de adsorção/dessorção de N₂ se torna incompleto, resultando em uma isoterma aberta, como visto na Figura 5.9. Santos (2022) produziu um biocarvão a partir de borra de café funcionalizado com peróxido de hidrogênio e obteve valor de área superficial igual a 12,70 m²/g.

Tabela 5.6 – Área superficial, volume e diâmetro médio de poros da borra de café e do biocarvão ativado.

Adsorventes	Área superficial ^(a) (m ² /g)	Área de microporos ^(b) (m ² /g)	Volume total de poros ^(c) (cm ³ /g)	Volume de microporos ^(d) (cm ³ /g)	Volume de mesoporos ^(e) (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros ^(f) (Å)
BC	189,01	146,67	0,065	0	0,065	61,115
BCA	21,74	-	0,069	0	0,069	63,745

^(a) calculada pelo método BET / ^(b) calculado pelo método t-plot area/ ^(c) calculado em P/P₀ = 0,95/ ^(d) calculado pelo método t-plot volume/ ^(e) calculado pela diferença entre volume total de poros e de microporos/ ^(f) calculado pelo método BJH.

5.3 PRODUÇÃO E ENSAIOS DE ADSORÇÃO DOS BIOCARVÕES PARA O DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A solução estoque de LX foi preparada, inicialmente, com razão de 1:2 em peso, ou seja, 0,5 kg de cinzas para 1 kg de água ultrapura, conforme exposto no resultado da solubilidade (tópico 0). Verificou-se, posteriormente, que seria necessário diluir a solução para facilitar a etapa de impregnação da BC com o agente ativante, pois uma maior concentração implica em menor volume de solução, o que dificultaria na homogeneização da BC impregnada. Assim, foi adicionado 1 L de água ultrapura para atingir uma razão de 1:4, totalizando 2 L de LX. Portanto, apesar de ter sido determinado um valor de concentração de saturação da LX próximo de 50% em termos de massa de cinzas para massa de água ultrapura, foi considerada a concentração de 25% para determinar a massa de carbonato e hidróxido de cálcio em termos de CaCO₃ na solução estoque preparada, para então prosseguir com o cálculo dos valores de volume de impregnação. As LX com as duas concentrações são mostradas na Figura 5.11.

Para impregnar a BC, foram usados 44,3 mL, 88,6 mL e 177,2 mL de LX, volumes calculados pela Equação 4.1. Para determinar os volumes supracitados, considerou-se o volume total preparado de LX, de 2 L, a concentração de LX de 25% (em termos de massa de CE para massa de água ultrapura), o teor de cálcio na LX, igual a 22,58%, e ainda os 50 g de BC usados em cada impregnação. Na Tabela 5.7 estão apresentados todos os valores.

Figura 5.11 – Lixívia com 25% (A) e 50% (B), em termos de massa de cinza de eucalipto por massa de água ultrapura.



Tabela 5.7 – Valores requeridos para o cálculo do volume de lixívia usado na impregnação.

massa de BC ^(a) (g)	Volume de solução estoque (mL)	Concentração da LX ^(b) (%)	Teor de Cálcio (%)	massa em termos de CaCO ₃ (g)	Taxa de impregnação (%)	Volume de LX para impregnação (mL)
50	2000	25	22,58	112,90	5	44,29
50	2000	25	22,58	112,90	10	88,57
50	2000	25	22,58	112,90	20	177,15

^(a) borra de café; ^(b) lixívia.

No planejamento fatorial, a ordem das corridas foi aleatória, por sorteio. Quanto aos rendimentos, os carvões produzidos no delineamento experimental apresentaram rendimentos variando de 22 a 33%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.8.

Posterior à carbonização, o BCA foi imerso em solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L sob agitação por 20 min e, em seguida, foi lavado com água ultrapura várias vezes até pH próximo da neutralidade. Em seguida, o BCA foi seco em estufa por 24 h a 105 °C e armazenado em frasco devidamente tampado.

Após a produção dos BCAs do delineamento experimental, foram executados os experimentos para avaliar a adsorção do fluoreto, e os resultados estão contidos na Tabela 5.8, juntamente com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação.

O gráfico de contornos e a superfície de resposta plotados pelo software *RStudio* são apresentados na Figura 5.12, em variáveis codificadas. A variável denominada “x1” representa a concentração de agente ativante e a variável “x2” simboliza a temperatura. Na Tabela 5.9 estão apresentados os valores codificados e reais de cada variável.

Tabela 5.8 – Condições do delineamento experimental, rendimentos após carbonização e eficiência média de remoção de fluoreto após ensaios de adsorção com os biocarvões ativados produzidos no delineamento experimental.

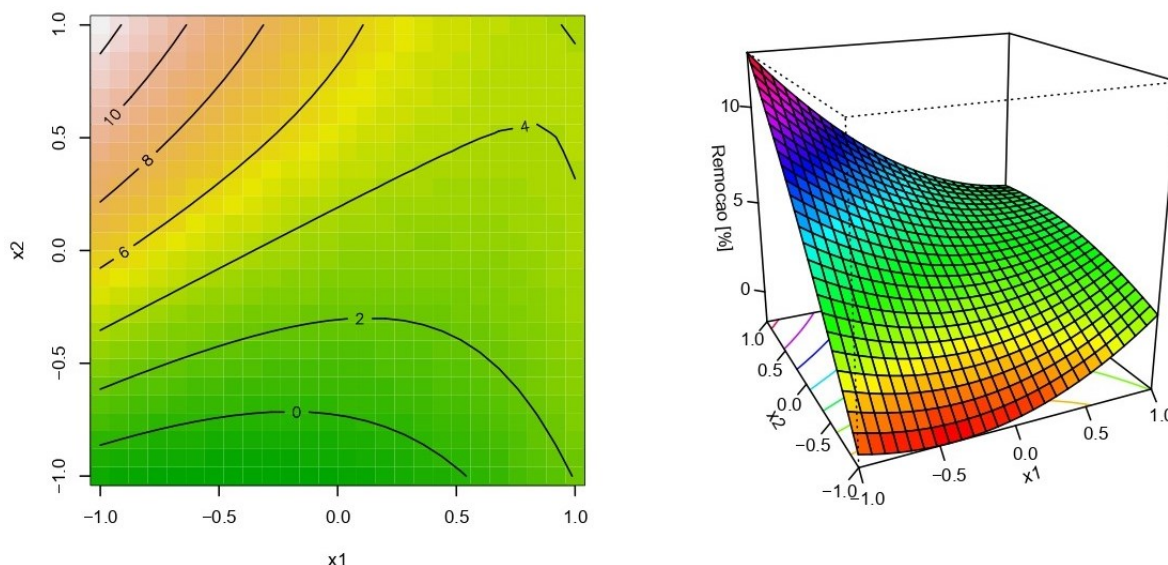
Corrida	Condições de produção do biocarvão ativado			Ensaio de remoção de Fluoreto		
	Temperatura (°C)	Concentração de LX ^(a) (% p/p)	Rendimento (%)	Eficiência média de remoção (%)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
1	500	5	33	0,0	0,0	-
2	500	10	30	0,0	0,0	-
3	500	20	33	0,0	0,0	-
4	575	5	29	3,2	1,3	39,8
5	575	10	27	3,6	0,5	12,8
6	575	20	30	6,9	0,1	2,1
7	650	5	22	11,7	0,1	0,9
8	650	10	25	5,2	0,7	13,8
9	650	20	30	2,9	0,4	14,8

^(a) Lixívia.

Tabela 5.9 – Variáveis do delineamento experimental com seus valores codificados e reais.

Variável	Valor codificado	Valor real
Concentração (%)	-1	5
	0	10
	1	20
Temperatura (°C)	-1	500
	0	575
	1	650

Pelos resultados, fica evidenciado que a melhor condição para remoção de fluoreto ocorreu quando a temperatura de carbonização do BCA foi igual a 650 °C e a taxa de impregnação de agente ativante para BC (% p/p) foi igual a 5%. Brito *et al.* (2020) produziram um carvão a partir de palmeira pupunha e concluíram, por meio de um delineamento experimental, que a área superficial específica aumenta à medida que a temperatura também aumenta. O BCA produzido neste trabalho apresentou melhor desempenho no processo adsortivo na maior temperatura de carbonização, o que corrobora a conclusão de Brito *et al.* (2020), já que a adsorção é favorecida com o aumento da área superficial específica.

Figura 5.12 – Gráfico de contornos e superfície de resposta do experimento fatorial 3^2 .

5.4 PRODUÇÃO DO BCA APÓS DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Partindo do resultado do delineamento, foram feitas quatro carbonizações, a fim de obter massa suficiente de BCA (Figura 5.13) para todos os experimentos de adsorção, a 650 °C e taxa de impregnação de 5%, que apresentaram rendimentos variando de 20 a 22% (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Valores de rendimento do biocarvão ativado após o delineamento experimental.

Carbonização	Rendimento (%)	Rendimento médio (%)	Desvio Padrão	Coefficiente de variação (%)
1	20	21	0,71	3,37
2	21			
3	21			
4	22			

Figura 5.13 – Biocarvão ativado após lavagem com água ultrapura.



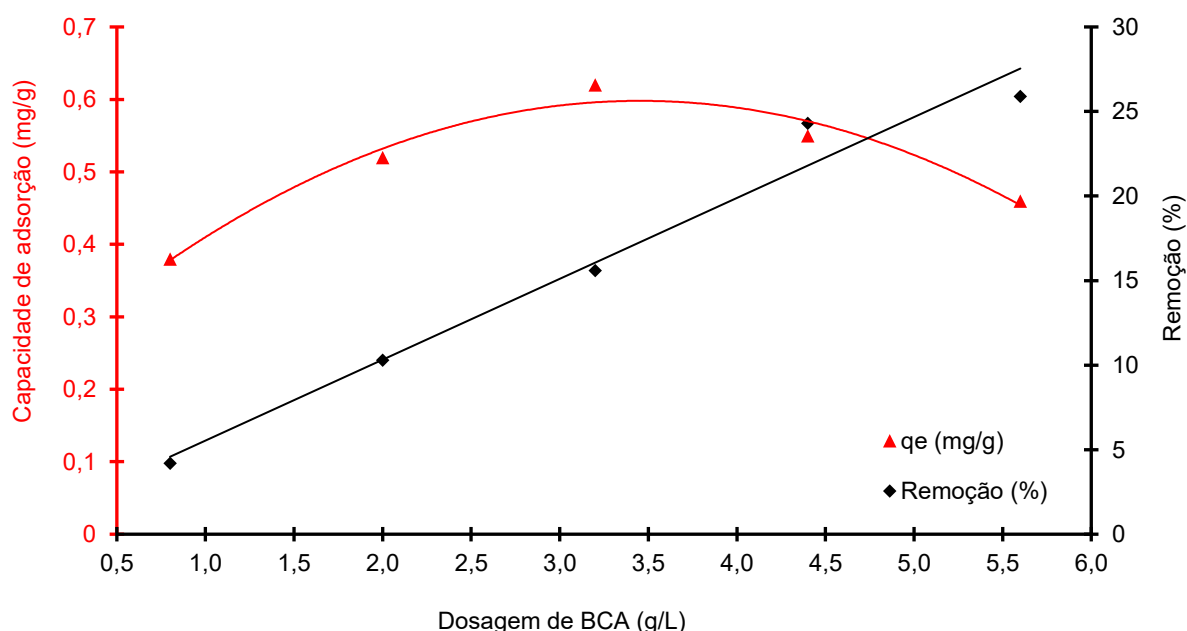
5.5 TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

A seguir são apresentados os resultados dos experimentos que avaliaram a influência da massa de BCA, a influência da concentração de fluoreto e a influência da temperatura no processo de adsorção.

5.5.1 Influência da dosagem de BCA na adsorção

O pH de cada solução foi ajustado para valores próximos de 4,5, abaixo do potencial de carga zero (7,17), de forma que o processo de adsorção pudesse acontecer em pH abaixo do PCZ. Pinto (2012) reportou valor de pH igual a 4 em amostra de água do Sistema Aquífero Guarani, que também apresentou concentração de flúor mais alta que a ideal. Assim, admitiu-se valor de 4,5 para a condução dos experimentos, visto que é um valor compatível com a realidade. Ao final das 24 h do experimento, algumas amostras apresentaram valores de pH acima de 7,17. As capacidades de adsorção de acordo com cada dosagem de BCA estão apresentadas na Figura 5.14.

Figura 5.14 – Influência da dosagem de biocarvão ativado na capacidade de adsorção do fluoreto.



Fica evidente que a capacidade de adsorção do BCA aumenta à medida que a dosagem de adsorvente também aumenta, o que pode ser justificado pela acessibilidade promovida pelo aumento dos sítios de sorção ativos, até a dose de 3,2 g/L de BCA, que refletiu capacidade de adsorção de 0,62 mg/g ou 15,6% de eficiência de remoção. Após esse valor, a capacidade de

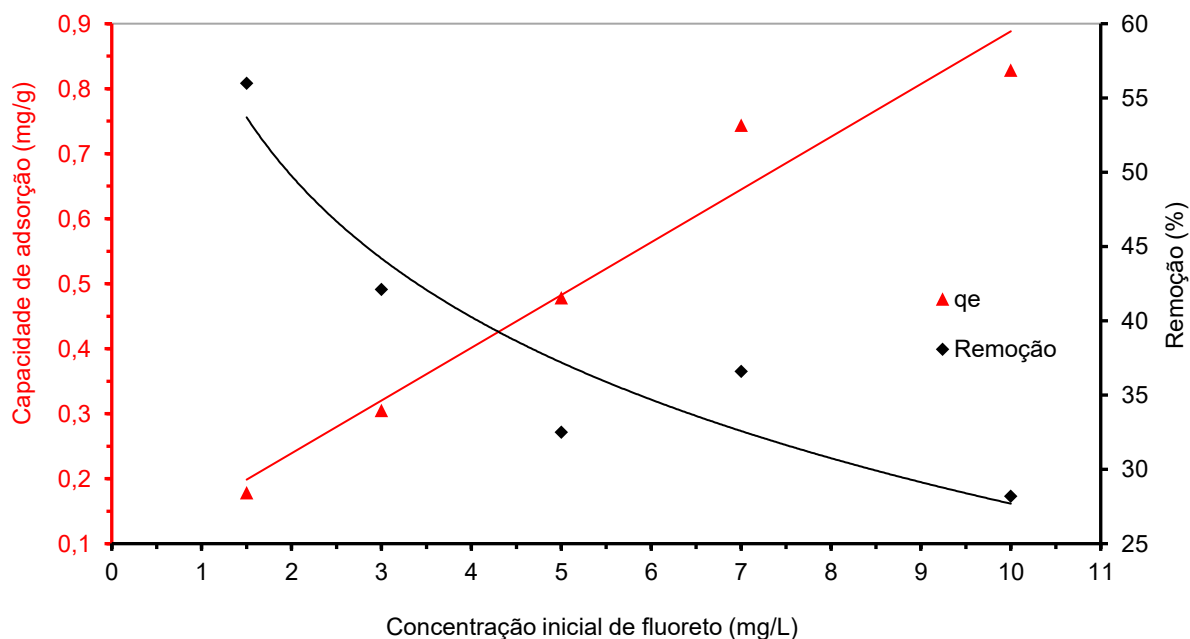
adsorção diminui à medida que a dose de adsorvente aumenta. Este fato pode ser atribuído ao gradiente de concentração reduzido proveniente da concentração inicial limitada de fluoreto, de 10 mg/L (BABU *et al.*, 2018). Santos (2022) produziu biocarvão a partir de borra de café e ativado com H_2O_2 para remover fluoreto e verificou uma tendência de aumento da capacidade de adsorção com o aumento da massa de biocarvão, sem que houvesse uma queda da capacidade de adsorção. Tal fato indica que não houve saturação da superfície do biocarvão com o fluoreto.

Com relação à eficiência de remoção, percebe-se que esta aumenta proporcionalmente com o aumento da dosagem de BCA utilizada neste experimento. Apesar de a maior eficiência de remoção (25,9%) ter sido constatada na dosagem de 5,6 g/L, esta dosagem apresentou capacidade de adsorção de 0,46 mg/g. Em termos percentuais, a dosagem de 3,2 g/L demonstrou uma capacidade de adsorção 35% superior à dosagem de 5,6 g/L. Assim, a dosagem de adsorvente que indica melhor eficiência no processo de adsorção, considerando massa de adsorvato por massa de adsorvente, é a de 3,2 g/L.

5.5.2 Influência da concentração de adsorvato na adsorção

Os resultados referentes à variação da concentração de fluoreto de sódio no experimento de adsorção estão apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Influência da concentração de adsorvato na capacidade de adsorção do fluoreto.



Verificou-se que o processo de adsorção do fluoreto é dependente de sua concentração inicial. Como afirmou Dong *et al.* (2011), a concentração do adsorvato na solução colabora para reduzir a resistência à transferência de massa do adsorvato entre a membrana líquida e a superfície do carvão. O experimento mostra que a quantidade de fluoreto adsorvida aumentou de 0,18 para 0,83 mg/g, à medida que a concentração do adsorvato aumentou de 1,5 para 10 mg/L. Isso indica que houve uma diminuição na resistência à transferência de massa, pois quando a concentração de fluoreto aumentou no meio, os sítios ativos do BCA, que estavam disponíveis, foram ocupados por íons de fluoreto do meio.

Entretanto, a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração de adsorvato. Para uma mesma massa de BCA e volume de solução, foi removido 56% do fluoreto contido na solução inicial de 1,5 mg/L. Quando a concentração inicial de fluoreto aumentou para 10 mg/L, o BCA removeu apenas 28%.

O experimento ainda demonstrou que, em uma solução com concentração inicial de fluoreto igual a 3 mg/L, o dobro recomendado pelo Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), a concentração final de fluoreto foi igual a 1,65 mg/L e a remoção foi de cerca de 42%, quase atingindo o valor sugerido. Em locais que apresentam temperatura média do ar de até 12 °C, a concentração máxima de fluoreto recomendada é de 1,7, então o BCA desenvolvido conseguiria adequar águas com concentração de fluoreto de até 3 mg/L.

5.5.3 Influência da temperatura na adsorção

Os valores de capacidade de adsorção para as temperaturas investigadas estão apresentados na Tabela 5.11. Houve um incremento na capacidade de adsorção ao duplicar a temperatura, de 13,3%. Entretanto, tal aumento na capacidade de adsorção não justifica o gasto energético envolvido no aquecimento da solução.

Tabela 5.11 – Capacidade de adsorção e eficiência de remoção do fluoreto com a variação da temperatura.

Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Eficiência de remoção (%)
25	0,75	25,3
50	0,85	28,5

5.5.4 Capacidade de adsorção da BC

A BC demonstrou capacidade média de adsorção igual a 0,17 mg/g. Em termos percentuais, a eficiência de remoção foi de 1,4%. O resultado está apresentado na Tabela 5.12. Ogata *et al.*

(2011) também avaliaram a capacidade de adsorção da borra de café para o fluoreto e concluíram que a borra de café não apresentou capacidade de adsorção.

Ogata *et al.* (2011) não relatam ter feito o preparo prévio da BC antes do ensaio de adsorção, como realizado neste trabalho, em que a BC foi lavada com água ultrapura a 60 °C. Tal preparo pode influenciar no experimento ao promover a limpeza dos poros e da superfície do adsorvente.

Tabela 5.12 – Capacidade de adsorção da borra de café.

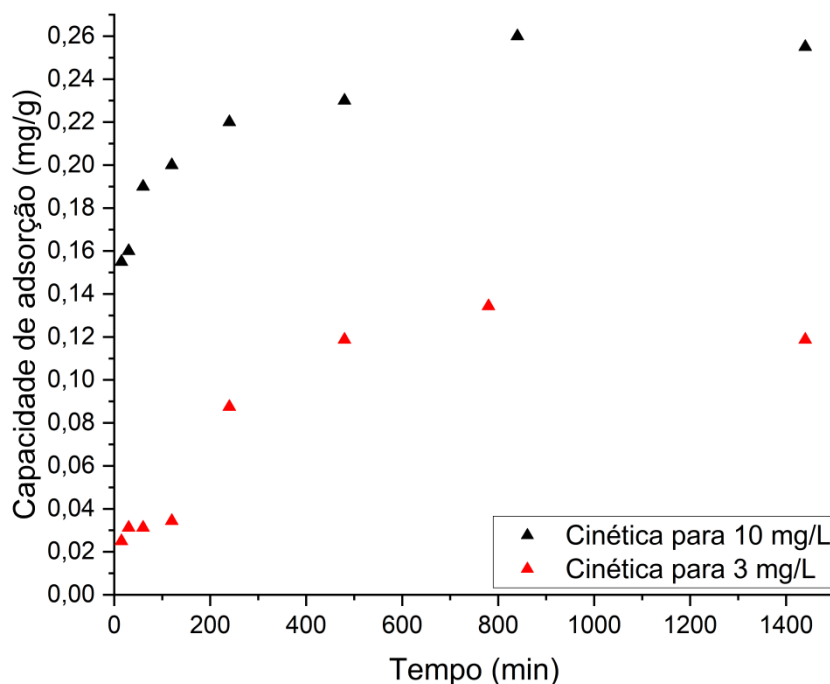
Concentração média inicial de F ^(a) (mg/L)	Concentração média final de F ^(a) (mg/L)	Desvio padrão (mg/L)	Coefficiente de variação	Capacidade média de adsorção (mg/g)	Eficiência média de remoção (%)
10,4	9,87	0,06	0,56%	0,17	1,4

^(a) F⁻ = fluoreto.

5.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais, expressos na Figura 5.16, foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem na forma linearizada, além dos modelos de difusão intrapartícula (também conhecido como modelo de Weber e Moris) e de Elovich.

Figura 5.16 – Dados experimentais da cinética de adsorção nas concentrações iniciais de 3 e 10 mg/L.



Os dados mostram que a cinética de adsorção é relativamente lenta, alcançando o equilíbrio por volta de 800 min. No equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção foi de 0,13 e 0,26 mg/g, para concentrações iniciais de 3 e 10 mg/L, respectivamente. Ou seja, houve um aumento de 100% na capacidade máxima de adsorção ao aumentar de 3 para 10 mg/L a concentração inicial de fluoreto. O aumento na concentração inicial do adsorvato influi diretamente sobre o primeiro processo que guia a cinética de adsorção, denominado transferência de massa externa, pois tal aumento acelera a difusão do adsorvato para a superfície do adsorvente.

Para ambos os experimentos, com concentração inicial de fluoreto de 3 e de 10 mg/L, o modelo de pseudoprimeira ordem não se ajustou bem: os coeficientes de correlação (R^2) foram 0,61 e 0,54, respectivamente. Ho e McKay (1999) ratificam que o modelo de pseudoprimeira ordem é admissível apenas durante o estágio inicial do processo de adsorção, então em processos de adsorção que demandam um longo período de tempo, como é o caso neste trabalho, o modelo de pseudossegunda ordem se aplica melhor. Na Figura 5.17 e Figura 5.18 são apresentados os dados ajustados ao modelo linearizado de pseudoprimeira ordem para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L e de 10 mg/L, respectivamente.

Figura 5.17 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.

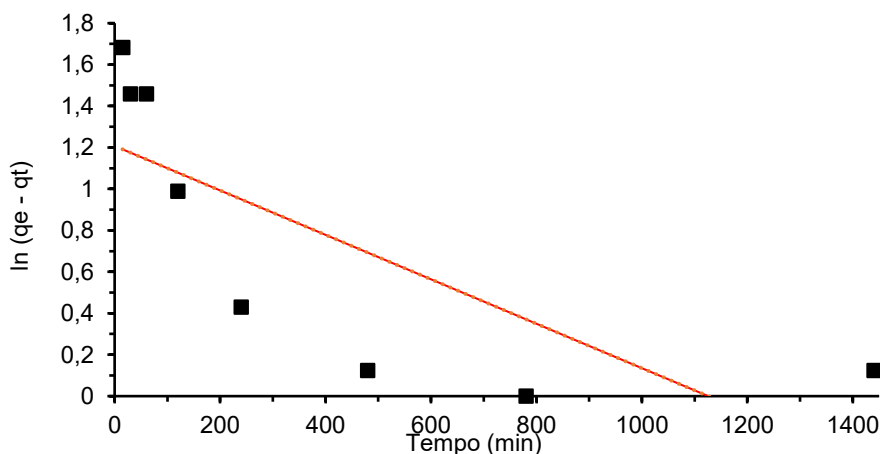
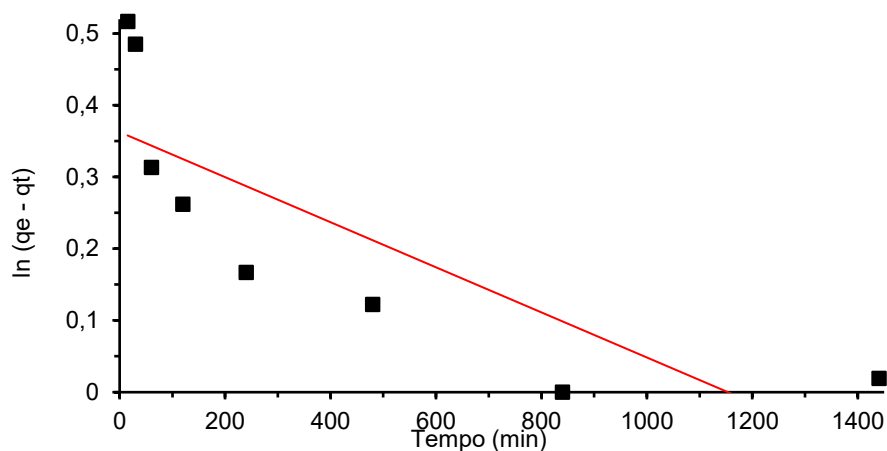


Figura 5.18 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudoprimeira ordem.



Na Figura 5.19 e Figura 5.20 são apresentados os dados ajustados ao modelo linearizado de pseudossegunda ordem para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L e de 10 mg/L, respectivamente.

De acordo com Ho e McKay (1998), o modelo de pseudossegunda ordem pode ser aplicado para processos de quimissorção com um grau de correlação alto. Na quimissorção ocorre a partilha de elétrons entre adsorvente e adsorvato nos sítios ativos do adsorvente, promovendo uma reação química. Dessa forma, a adsorção de fluoreto é um processo vinculado à disponibilidade de sítios ativos. Uma outra característica da quimissorção é a maior intensidade de força envolvida na ligação, quando comparada com a fisissorção.

Figura 5.19 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudossegunda ordem.

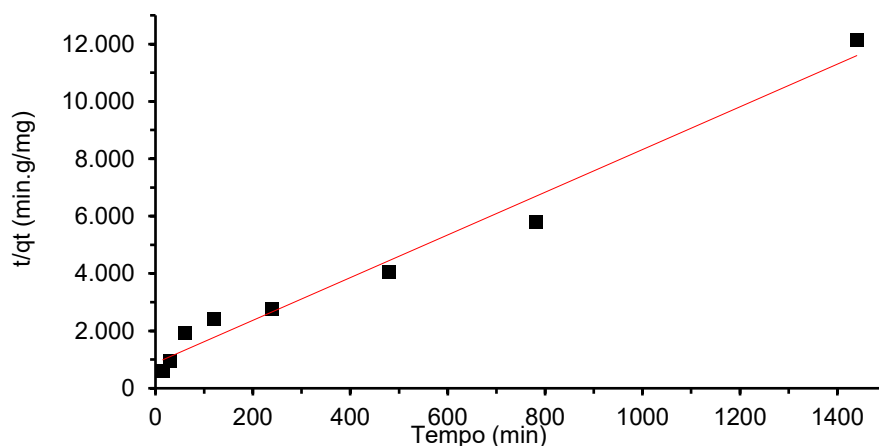
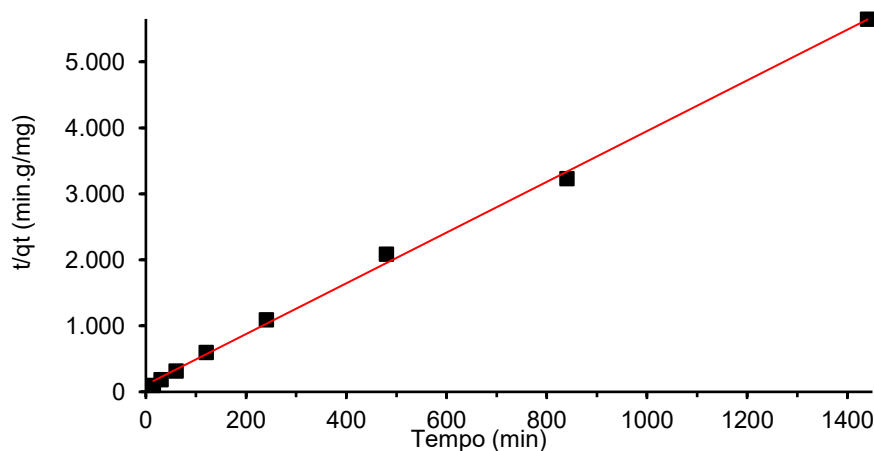


Figura 5.20 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo linearizado de pseudossegunda ordem.



Os valores do coeficiente de correlação R^2 para os ajustes ao modelo de pseudossegunda ordem do ensaio de 3 mg/L e 10 mg/L foram 0,95 e 0,99, nesta ordem, o que indica uma correlação linear muito forte e confirma a aplicabilidade do modelo em questão.

Pode-se perceber que o valor da constante k_2 diminui com o aumento da concentração inicial, passando de 1085,6 para 4,05 quando a concentração inicial de adsorvato passa de 3 para 10 mg/L. Assim, k_2 é dependente da concentração inicial de fluoreto. Além disso, o aumento na concentração inicial de fluoreto levou a um aumento no valor de q_{e2} .

Na Figura 5.21 e Figura 5.22 são apresentados os dados ajustados ao modelo de Elovich para concentração inicial de 3 mg/L e 10 mg/L, de modo respectivo.

Figura 5.21 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo de Elovich.

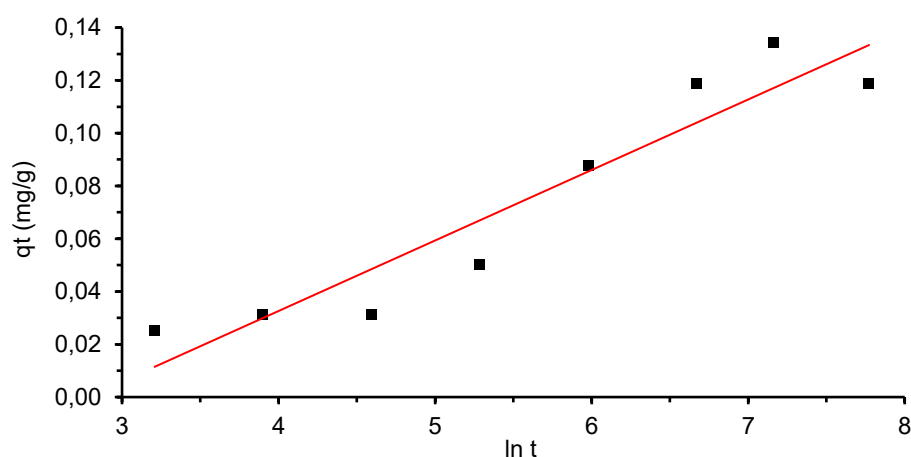
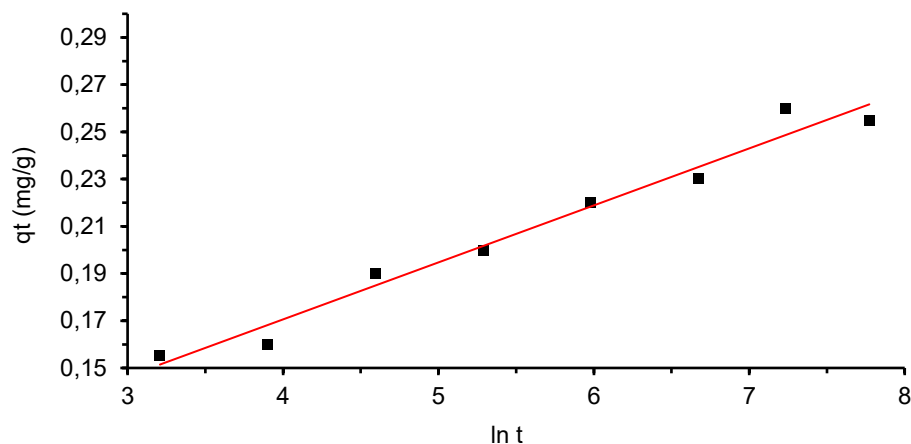


Figura 5.22 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo de Elovich.



O modelo de Elovich se ajusta bem aos dados experimentais quando há predominantemente ocorrência de quimissorção, pois o modelo leva em consideração taxas de adsorção mais lentas. Ao aplicar a equação de Elovich nos dados experimentais, os coeficientes de correlação dos experimentos com 3 e 10 mg/L de concentração inicial de fluoreto foram 0,90 e 0,97, nesta ordem. O bom ajuste ao modelo confirma o tipo de adsorção que ocorre para o fluoreto, a quimissorção.

Na Figura 5.23 e Figura 5.24 são apresentados os dados ajustados ao modelo de difusão intrapartícula para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L e de 10 mg/L, onde se percebe multilinearidade para ambos os experimentos. Esta multilinearidade implica que o processo adsorativo do fluoreto envolve mais de uma etapa cinética.

Figura 5.23 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 3 mg/L ajustada ao modelo de difusão intrapartícula.

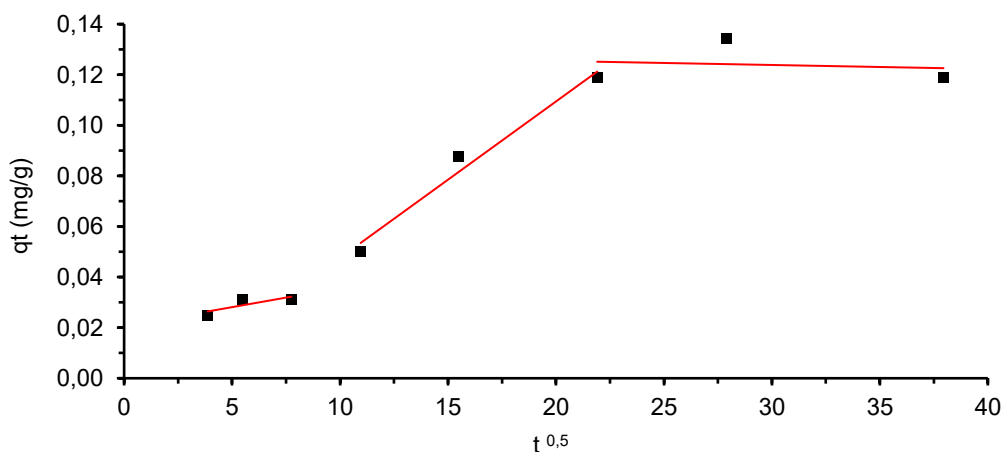
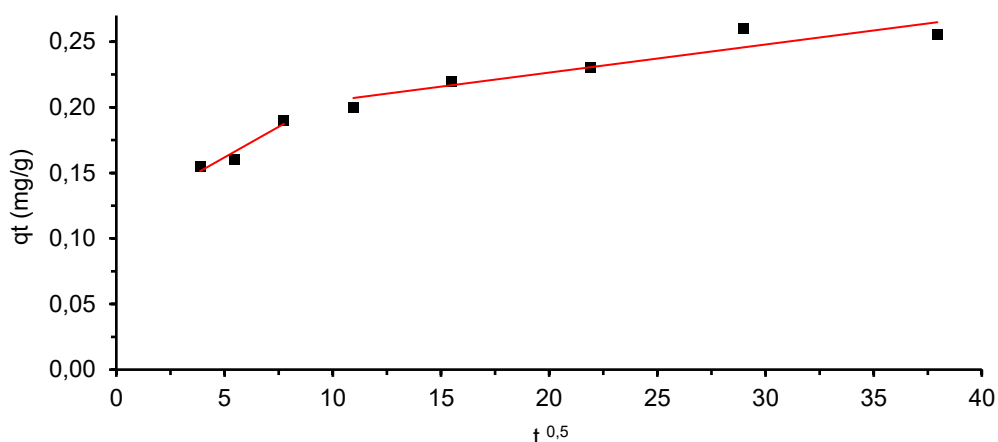


Figura 5.24 - Cinética de adsorção para concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L ajustada ao modelo de difusão intrapartícula.



De acordo com o modelo de Weber e Moris, também conhecido como difusão intrapartícula, a difusão intraporo controla o processo de adsorção quando o primeiro segmento de reta, correspondente aos estágios iniciais de adsorção, apresentar coeficiente linear igual a zero. Porém, ambos os experimentos (de 3 e 10 mg/L) apresentaram coeficiente linear na primeira etapa (primeiro segmento de reta) com valor superior a zero ($0,0015 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ e $0,0093 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$, respectivamente). Assim, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção. Já na segunda etapa, os valores foram iguais a 0,0062 e 0,0021, o que indica um aumento da difusão no experimento com concentração inicial de 3 mg/L de fluoreto e uma diminuição no experimento com 10 mg/L. Ainda de acordo com o modelo, o experimento com 3 mg/L exibe uma terceira etapa, com coeficiente linear muito próximo de zero, indicando que o equilíbrio foi atingido. No experimento com 10 mg/L, não se pode afirmar que o equilíbrio foi atingido, considerando o modelo aplicado.

Dentre os modelos cinéticos usados, o de pseudossegunda ordem foi o que gerou o melhor ajuste aos dados experimentais, baseando-se no coeficiente de correlação R^2 . Babu *et al.* (2018) avaliaram a remoção de fluoreto por meio de um biossorvente feito de borra de café, empregando os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Elovich, e também concluíram que a adsorção de fluoreto segue a cinética de reação do modelo de pseudossegunda ordem.

Na Tabela 5.13 estão apresentados os parâmetros cinéticos dos modelos analisados.

Tabela 5.13 – Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes do modelos aos dados experimentais.

Modelo	Concentração inicial de fluoreto (mg/L)	Parâmetros	Modelo	Concentração inicial de fluoreto (mg/L)	Parâmetros
Pseudoprimeira ordem	3	$q_{e1} = 0,13$	Weber e Moris	3 (primeira etapa)	$K_d = 0,0015$
		$k_1 = -0,0011$			$C = 0,0206$
		$R^2 = 0,59$			$R^2 = 0,66$
	10	$q_{e1} = 0,26$		3 (segunda etapa)	$K_d = 0,0062$
		$k_1 = -0,0003$			$C = -0,0142$
		$R^2 = 0,66$			$R^2 = 0,98$
Pseudossegunda ordem	3	$q_{e2} = 7,27$	Weber e Moris	3 (terceira etapa)	$K_d = -0,0002$
		$k_2 = 1085,6$			$C = 0,1286$
		$R^2 = 0,95$			$R^2 = 0,02$
	10	$q_{e2} = 70,3$		10 (primeira etapa)	$K_d = 0,0093$
		$k_2 = 4,05$			$C = 0,1153$
		$R^2 = 0,99$			$R^2 = 0,92$
Elovich	3	$\alpha = -0,0609$	Weber e Moris	10 (segunda etapa)	$K_d = 0,0021$
		$\beta = 0,0267$			$C = 0,1836$
		$R^2 = 0,90$			$R^2 = 0,85$
	10	$\alpha = 0,0861$			
		$\beta = 0,0241$			
		$R^2 = 0,97$			

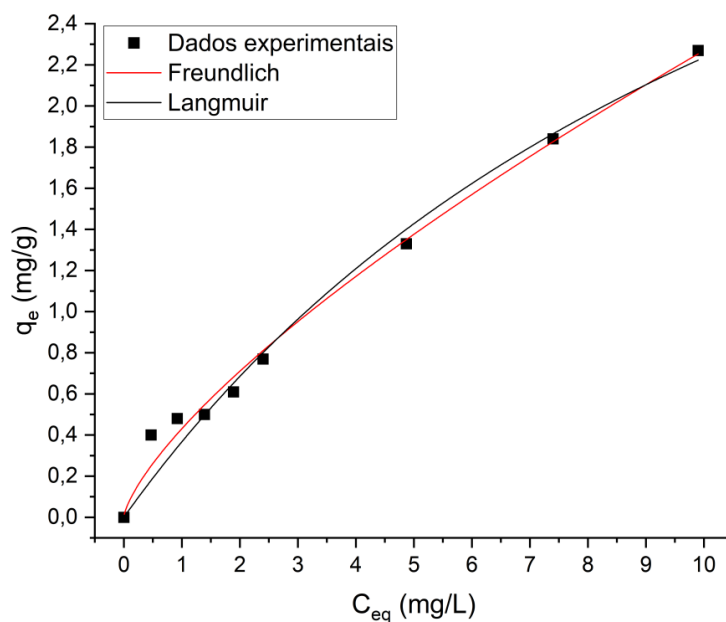
5.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma gerada a partir dos dados experimentais de equilíbrio na adsorção do fluoreto foi ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich. A quantidade máxima adsorvida de fluoreto foi igual a 2,27 mg/g. A Figura 5.25 apresenta os dados experimentais e o ajuste aos modelos de Freundlich e de Langmuir.

De acordo com a classificação de Giles (GILES *et al.*, 1960), a isoterma aparenta ser do tipo L, que apresenta uma curvatura inicial voltada para baixo, apontando menor disponibilidade dos sítios ativos ao aumentar a concentração do adsorvente. Tal fato pode estar relacionado com a baixa taxa de adsorção verificada nos experimentos cinéticos, que exige um maior tempo para estabelecer o equilíbrio.

O modelo de Freundlich é o mais adequado para explicar o processo de adsorção do fluoreto no BCA, pois apresentou valor de R^2 (0,99) mais próximo de 1, se comparado com o modelo de Langmuir, com R^2 igual a 0,98.

Figura 5.25 – Isoterma de adsorção de fluoreto ajustada aos modelos de Freundlich e Langmuir.



A constante n de Freundlich assumiu valor igual a 1,384, indicando que a adsorção é favorável, já que Delle Site (2001) aponta que valores da constante entre 1 e 10 caracterizam o resultado supracitado. Considerando que a isoterma é favorável, pode-se inferir que a massa de fluoreto retida por unidade de massa do BCA é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do fluoreto na fase líquida.

O parâmetro R_L do modelo de Langmuir ficou na faixa de $0 < R_L < 1$, o que indica que o processo de adsorção do fluoreto no BCA foi favorável. Além disso, a capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) do modelo foi igual a 5,152 mg/g.

Babu *et al.* (2018) produziram um carvão de borra de café ativado com ácido clorídrico para remover fluoreto, que apresentou valor de K_F igual a 3,47 e valor de n igual a 3,04. Vale ressaltar que o experimento foi realizado à temperatura de 30 °C. Esta informação é importante, já que os parâmetros K_F e n são dependentes da temperatura. Santos (2022) investigou o processo de adsorção de fluoreto em biocarvão simples e funcionalizado com H_2O_2 , produzidos a partir de borra de café, e concluiu que o modelo de Freundlich descreveu melhor a adsorção no biocarvão simples e o modelo de Langmuir descreveu melhor a adsorção no biocarvão ativado com H_2O_2 . Os valores da constante n de Freundlich ficaram entre 1,199 e 1,590, estando bem próximos do valor determinado neste trabalho. Em referência ao modelo de Langmuir, as capacidades máximas de adsorção para ambos os adsorventes investigados por Santos (2022) foram de 4,156 e 0,315 mg/g para o biocarvão simples e ativado, nesta ordem. Em vista disso, o biocarvão

ativado com lixívia de cinzas de eucalipto, investigado no presente trabalho, exibiu uma maior capacidade máxima de adsorção, quando comparado com o biocarvão simples e o biocarvão ativado com H_2O_2 .

A Tabela 5.14 ilustra os valores dos parâmetros da equação de Freundlich e de Langmuir, assim como os coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 5.14 – Parâmetros da equação de Freundlich e de Langmuir para a adsorção de fluoreto.

Modelos	Parâmetros	Valores
Freundlich	K_F (mg/g) (mg/L) ^{-1/n}	0,430
	n	1,384
	1/n	0,722
	R^2	0,99
Langmuir	$q_{máx}$ (mg/g)	5,152
	K_L (L/mg)	0,076
	R_L	0,90–0,57
	R^2	0,98

A Tabela 5.15 apresenta valores de capacidade de adsorção do fluoreto de alguns adsorventes empregados em outros trabalhos, para fins de comparação. Fica evidente a influência do agente ativante no processo de adsorção. Babu *et al.* (2018) conseguiram atingir uma capacidade de adsorção superior a 9 mg/g ao realizar a ativação da borra de café com ácido clorídrico.

Tabela 5.15 – Capacidades de adsorção do fluoreto de diferentes materiais descritos na literatura.

Referência	Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg/g)
Presente trabalho	Biocarvão de borra de café ativado com lixívia de cinza de eucalipto	0,26
Santos (2022)	Biocarvão de borra de café ativado com H_2O_2	0,33
Babu <i>et al.</i> (2018)	Biocarvão de borra de café ativado com HCl	9,05
Swain <i>et al.</i> (2009)	Quitosana impregnada com alumínio	1,73
Maliyekkal <i>et al.</i> (2006)	Alumina revestida com óxido de manganês	2,85

6. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa, um resíduo de material carbonáceo, a borra de café (BC), foi submetido a tratamento térmico e químico com o intuito de desenvolver sua capacidade adsorativa, principalmente quanto à porosidade e grupos funcionais de superfície.

Com relação à caracterização do biocarvão ativado (BCA), a microscopia eletrônica de varredura demonstrou que o BCA produzido apresenta poros com dimensões superiores a 50

nanômetros, indicativo de macroporosidade. A análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77K indicou a presença de mesoporos. A difratometria de raios X confirmou a característica amorfa de materiais contendo celulose. Foram identificados variados grupos funcionais na BC e no BCA, a saber: álcool e grupos hidroxila, metil, metileno, carbonila, ácido carboxílico, éster, ácido clorogênico, cetona, carbonila, amino, amida e anel piranose. Os grupos hidroxila podem realizar reação de troca de ligantes com o fluoreto, colaborando para a remoção do íon. Um outro grupo funcional identificado tanto na titulação de Boehm quanto na espectroscopia é o grupo carboxílico, que pode influenciar na adsorção do fluoreto, principalmente em pH ácido, devido ao efeito protonado. Na BC foram identificados grupos funcionais aminos, que também contribuem para o processo adsorativo do fluoreto, pois ficam disponíveis para troca iônica com o íon. Na titulação, além do grupo carboxílico, mais expressivo em termos quantitativos, foram também identificados grupos lactônicos, além de grupos básicos.

Foram avaliados o pH do BCA produzido, assim como o potencial de carga zero. O adsorvente possui pH básico, igual a 8,89, devido à ativação química a que foi submetido. O ponto de carga zero ficou próximo da neutralidade, assumindo valor de 7,17. Assim, para a adsorção de compostos aniônicos, como o fluoreto, valores de pH abaixo de 7,17 favorecem o processo.

O delineamento experimental apontou que a melhor condição de impregnação/carbonização, considerando a eficiência de remoção de fluoreto, de 11,7%, ocorreu em taxa de impregnação de 5% e temperatura de 650 °C.

Os testes preliminares de adsorção apontaram que a melhor dosagem de BCA foi igual a 3,2 g/L, quando considerada a eficiência de remoção no processo de adsorção; a concentração de adsorvato influenciou no processo de transferência de massa do adsorvato entre a membrana líquida e a superfície do BCA à medida que a concentração aumentou no meio, já que houve aumento da quantidade de fluoreto adsorvida, indicando diminuição na resistência à transferência de massa pelo fato de haver mais sítios ativos do BCA no meio líquido; a temperatura influenciou positivamente no processo adsorativo, pois houve um incremento de 13,3% na capacidade de adsorção ao duplicar a temperatura.

Este trabalho ainda permitiu concluir que a BC, ao ser empregada como adsorvente na remoção de fluoreto, promoveu uma remoção pequena do adsorvato, de 1,4%. Assim, para que a BC possa ser usada no processo adsorativo, é necessária sua submissão a processos de modificação em sua estrutura e textura, a fim de desenvolver sua capacidade de adsorção.

Os dados experimentais da cinética de adsorção revelaram que o equilíbrio é atingido em torno de 800 min, processo relativamente lento, e que o modelo de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, indicando a ocorrência de quimissorção.

A análise da isoterma de adsorção gerada a partir dos dados experimentais revelou que o modelo de Freundlich ficou melhor ajustado. A constante n de Freundlich permitiu inferir que a adsorção é favorável e a isoterma aparenta ser do tipo L, apresentando uma curvatura inicial voltada para baixo, o que sugere menor disponibilidade dos sítios ativos ao aumentar a concentração do adsorvente e, conseqüentemente, explica a baixa taxa de adsorção verificada nos experimentos cinéticos, exigindo mais tempo para estabelecer o equilíbrio.

Sugere-se, para pesquisas futuras, o emprego de outros resíduos carbonáceos para serem submetidos ao processo de impregnação e ativação pela lixívia de cinzas de eucalipto, assim como a utilização de diferentes condições de carbonização. Um outro parâmetro a ser variado é a taxa de impregnação, que poderá influenciar diretamente no desenvolvimento da porosidade do adsorvente. Além disso, sugere-se ainda investigar a presença de cafeína na solução após o processo de adsorção do fluoreto e realizar o processo de adsorção em águas naturais, onde haverá presença de outros minerais e não apenas o fluoreto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ. **O Café Brasileiro na Atualidade**. ABIC, 2020. Disponível em: <https://www.abic.com.br/o-cafe/historia/o-cafe-brasileiro-na-atualidade-2/>. Acesso em: 14 abr. 2021.
- _____. **Indicadores da Indústria de Café**: Evolução do consumo interno de café no Brasil. ABIC, 2021. Disponível em: <https://estatisticas.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria>. Acesso em: 22 ago. 2022.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
- _____. **NBR 13736**: Água - Determinação de alcalinidade - Métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro. 1996.
- ADELEYE, A. T.; AKANDE, A. A.; ODOH, C. K.; PHILIP, M.; FIDELIS, T. T.; AMOS, P. I.; BANJOKO, O. O. Efficient synthesis of bio-based activated carbon (AC) for catalytic systems: A green and sustainable approach. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdam, v. 96, p. 59-75, 2021.
- ALMEIDA, C. F. **Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmeira *Mauritia flexuosa* e o estudo de suas propriedades adsorptivas**. 2015. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados.
- ALVEAR-DAZA, J. J.; PASQUALE, G. A.; RENGIFO-HERRERA, J. A.; ROMANELLI, G. P.; PIZZIO, L. R. Mesoporous activated carbon from sunflower shells modified with sulfonic acid groups as solid acid catalyst for itaconic acid esterification. **Catalysis Today**, Amsterdam, 2020.
- ALVES, A. C. F. **Avaliação da Remoção de Bisfenol-A por Adsorção em Carvão Ativado produzido da Borra de Café**. 2018. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- ALVES, A. ANTERO, R. OLIVEIRA, S. OJALA, S. SCALIZE, P. Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, Germany, v. 26. 24850–24862. 2019.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, p. 77-93, 2003.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Ion-Selective Electrode Method 4500-F**. In: APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC. 2017.
- ARAÚJO, D. M. **Estudo do comportamento da co-combustão da borra de café e do bagaço de cana-de-açúcar**. 2021. 108 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

- BABU, A. N.; REDDY, D. S.; KUMAR, G. S.; RAVINDHRANATH, K.; MOHAN, G. V. K. Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 218, p. 602-612, 2018.
- BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food and Bioprocess Technology**, v. 7, p. 3493–3503, 2014.
- BANDOSZ, T. J. **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. v. 7. New York: Elsevier, 2006.
- BARBOSA, J. G. **Casca de ovo de galinha tratada termicamente para a desfluoretação de águas contaminadas**. 2021. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- 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**, Washington, DC, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 811-840, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>. Acesso em: 25 ago. 2022.
- BLOCK, I.; GÜNTHER, C.; RODRIGUES, A. D.; PAASCH, S.; HESEMANN, P.; TAUBERT, A. Carbon Adsorbents from Spent Coffee for Removal of Methylene Blue and Methyl Orange from Water. **Materials**, v. 14, n. 3996, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14143996>. Acesso em: 24 mai. 2022.
- BOK, J. P.; CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C.; KIM, S. J. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. **Energy**, v. 47, p. 17-24, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.003>. Acesso em: 19 set. 2022.
- BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina.
- BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha. Parte I: características da cinza. **Cerâmica**, v. 51, p. 192-196, 2005.
- BOUCHENAFSA-SAÏB, N.; MEKARZIA, A.; BOUZID, B.; MOHAMMEDI, O.; KHELIFA, A.; BENRACHEDI, K.; BELHANECH, N. 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.; AISSANI-BENISSAD, F.; AÏT-AMAR, H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3031-3039, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.005>. Acesso em: 24 mai. 2022.

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. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 1946-1955, 2011.

BRASIL. **Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974**. Dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento quando existir estação de tratamento. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, p. 6021, 27 mai. 1974.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria nº 635**, de 26 de dezembro de 1975. Aprova normas e padrões sobre fluoretação da água dos sistemas públicos de abastecimento, destinada ao consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, Poder Executivo, DF, 26 dez. 1975.

_____. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2017.

BRITO, M. J. P.; SANTOS, M. P. F.; JÚNIOR, E. C. F.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I.; VELOSO, C. M. Development of activated carbon from pupunha palm heart sheaths: Effect of synthesis conditions and its application in lipase immobilization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104391>. Acesso em: 14 fev. 2023.

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

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**. Washington, DC, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAETANO, N. S.; SILVA, V. F. M.; MELO, A. C.; MATA, T. M. Potential of Spent Coffee Grounds for Biodiesel Production and Other Applications. **Chemical Engineering Transactions**, v. 35, p. 1063-1068, 2013.

CAMPOS, G. A. F.; PEREZ, J. P. H.; BLOCK, I.; SAGU, S. T.; CELIS, P. S.; TAUBERT, A.; RAWEL, H. M. Preparation of Activated Carbons from Spent Coffee Grounds and Coffee Parchment and Assessment of Their Adsorbent Efficiency. **Processes**, v. 9, n. 1396, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr9081396>. Acesso em: 22 ago. 2022.

CAO, H.; WU, X.; SYED-HASSAN, S. S. A.; ZHANG, S.; MOOD, S. H.; MILAN, Y. J.; GARCIA-PEREZ, M. Characteristics and mechanisms of phosphorous adsorption by rape straw-derived biochar functionalized with calcium from eggshell. **Bioresource Technology**, v. 318, p. 1-9, 2020.

CETESB. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 2014. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>. Acesso em: 06 de abr. 2021.

CHAE, G. YUN, S. KWON, M. KIM, Y. MAYER, B. Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. **Geochemical Journal**, Tokyo, v. 40, p. 95-102, 2006.

- CHEN, N.; ZHANG, Z.; FENG, C.; SUGIURA, N.; LI, M.; CHEN, R. Fluoride removal from water by granular ceramic adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 579-584, 2010.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants: a review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, Melville, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.
- DHILLON, A.; PRASAD, S.; KUMAR, D. Recent advances and spectroscopic perspectives in fluoride removal. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 52, n. 3, p. 175-230, 2016.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, p. 1-22, 2017.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Queensland: Imperial College Press, 1998. 892 p.
- DONG, Z-B.; LIANG, Y-R.; FAN, F-Y.; YE, J-H.; ZHENG, X-Q.; LU, J-L. Adsorption Behavior of the Catechins and Caffeine onto Polyvinylpyrrolidone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 8, p. 4238-4247, 2011.
- DURÁN, C. A. A.; TSUKUI, A.; SANTOS, F. K. F.; MARTINEZ, S. T.; BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2016.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, p. 616-645, 2009.
- FEJERSKOV, O.; MANJI, F.; BAELUM, V. The Nature and Mechanisms of Dental Fluorosis in Man. **Journal of Dental Research**, United States of America, v. 69, n. 2, p. 692-700, 1990.
- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102331>>. Acesso em: 27 out. 2021.
- FERREIRA, L. T. Consumo interno dos Cafés do Brasil representa 13% da demanda mundial. **EMBRAPA**, Brasília, DF, 12 de fev. 2019. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/41277124/consumo-interno-dos-cafes-do-brasil-representa-13-da-demanda-mundial>>. Acesso em: 18 de fev. 2021.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352 p.
- FITO, J.; SAID, H.; FELEKE, S.; WORKU, A. Fluoride removal from aqueous solution onto activated carbon of Catha edulis through the adsorption treatment technology. **Environmental Systems Research**, v. 8, n. 25, 2019.
- FOELKEL, Celso. Resíduos Sólidos Industriais do Processo de Fabricação de Celulose Kraft de Eucalipto: Resíduos Minerais. **Eucalyptus Online Book**, São Paulo, v. 25, n. 5, out. 2011. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/pt25_residuosminerais.pdf>. Acesso em 23 mai. 2022.

- GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. 480 p.
- GANVIR, V.; DAS, K. Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1287-1294, 2011.
- 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.; MACEWAN, 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**, v. 846, p. 3973-3993, 1960.
- GUIJARRO-ALDACO, A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with egg shell wastes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 9354-9362, 2011.
- HABUDA-STANIĆ, M. RAVANČIĆ, M. FLANAGAN, A. A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. **Materials**, Switzerland, v. 7, p. 6317-6366, 2014.
- HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document - Fluoride**. Ottawa: Publications Health Canada, 2010.
- HEGDE, R. M.; REGO, R. M.; POTLA, K. M.; KURKURI, M. D.; KIGGA, M. Bio-inspired materials for defluoridation of water: A review. **Chemosphere**, v. 253, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126657>. Acesso em: 22 ago. 2022.
- HERMANN, K. A. C.; MAGNAGO, R. F.; BIANCHET, R. T.; MOECKE, E. H. S.; CUBAS, A. L. V. Avaliação do Uso da Borra de Café para Utilização em Produtos Cosméticos. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 6, p. 1810-1822, 2019. Disponível em: [10.21577/1984-6835.20190126](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190126). Acesso em: 22 ago. 2022.
- 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.
- _____. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Acesso em: 04 abr. 2023.
- HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M.; QIU, J.; FU, P. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1096-1105, 2008.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p. E-book.
- IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.
- ISLAM, M. A.; DADA, T. K.; PARVIN, M. I.; VUPPALADADIYAM, A. K.; KUMAR, R.; ANTUNES, E. Silver ions and silver nanoparticles removal by coffee derived biochar using a continuous fixed-bed adsorption column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, n. 102935, 2022.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY.

Compendium of Chemical Terminology. 2^a ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

_____. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. **Pure and Applied Chemistry**, Germany, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

_____. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Germany, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JÚNIOR, R. B. **Pirólise da Borra de Café**: Cinética Química e Operação em Leito Fixo. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2017.

KANDUTI, D.; STERBENK, P.; ARTNIK, B. Fluoride: a review of use and effects on health. **Materia Socio-medica**, v. 28, n. 2, p. 133-137, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4851520/>. Acesso em: 22 ago. 2022.

KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; CHAI, L.; BOVEE, J.; STUECKEN, T. R.; GAREDEW, M.; LI, Z.; KRIEGEL, R. M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 170-178, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.006>. Acesso em: 13 set. 2022.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LEE, J.; HONG, S.; LEE, C.; PARK, S. Fluoride removal by thermally treated egg shells with high adsorption capacity, low cost, and easy acquisition. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 35887-35901, 2021.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**: An Introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Org.) **Biochar for Environmental Management**. London: Earthscan, 2009.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 763, p. 1-18, 2021.

LIMA, S. B. **Preparação de carvões ativados a partir do mesocarpo de coco verde, utilizando diferentes agentes ativadores**. 2013. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador.

LIMA, A. C. A.; SANTOS, B. A.; FRANÇA, A. M. M.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; ROCHA, J. S.; SASAKI, J. M.; NASCIMENTO, R. F. **Caracterização de Materiais Adsorventes**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2^a ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020a. p. 258-303.

LIMA, A. C. A.; DUARTE, I. J. M.; FRANÇA, A. M. M.; VIDAL, C. B.; BEZERRA, C. W. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F.; NETO, V. O. S. **Termodinâmica de adsorção**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2^a ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020b. p. 88-117.

- LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.
- MACCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1993. 1130 p.
- MALIYEKKAL, S. M.; SHARMA, A. K.; PHILIP, L. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3497-3506, 2006.
- MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 536 p.
- MARTINS, A. L. **História do café**. 2ª. ed. São Paulo: Contexto, 2017. 316 p.
- MARTINS, V. T. S.; PINO, D. S.; BERTOLO, R.; HIRATA, R.; BABINSKI, M.; PACHECO, D. F.; RIOS, A. P. Who to blame for groundwater fluoride anomaly in São Paulo, Brazil? Hydrogeochemistry and isotopic evidence. **Applied Geochemistry**, v. 90, p. 25-38, 2018.
- MAZYCK, D. W.; CANNON, F. S.; BACH, M. T.; RADOVIC, L. R. The role of calcium in high pH excursions for reactivated GAC. **Carbon**, Amsterdam, v. 43, p.511-518, 2005.
- MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996. 208 p.
- MELO, D. Q.; FRANÇA, A. M. M.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. NETO, V. C. S. **Equilíbrio de Adsorção**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. p 25-63.
- MESQUITA, C. M. REZENDE, J. E. CARVALHO, J. S. FABRI JÚNIOR, M. A. MORAES, N. C. DIAS, P. T. CARVALHO, R. M. ARAÚJO, W. G. **Manual do Café: Colheita e Preparo (Coffea arabica L.)**. Belo Horizonte: EMATER, 2016, 52 p.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 132, p. 231-240, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.02.001>. Acesso em: 25 ago. 2022.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45-58, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>. Acesso em: 26 ago. 2022.
- NETTO, J. P. G. M.; NETO, C. B.; FILHO, F. W. B. F.; RAMOS, C. S. B.; LIMA, N. P.; BRUNELLI, B. F. Gênese, ocorrência e tecnologias de tratamento para o excesso de flúor na água subterrânea, com ênfase a região metropolitana de São Paulo. In: **ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**, 2017, [s. l.]. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/28705>. Acesso em: 22 ago. 2022.
- NIGRI, E. M.; SANTOS, A. L. A.; BHATNAGAR, A.; ROCHA, S. D. F. Chemical regeneration of bone char associated with a continuous system for defluoridation of water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1631-1643, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20180258>. Acesso em: 24 ago. 2022.

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. Disponível em: <https://doi-org.ez49.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10973-016-5254-8>. Acesso em: 20 set. 2022.

OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YABUTANI, H.; KAWASAKI, N. Removal of Fluoride Ions from Water by Adsorption onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds. **Journal of Oleo Science**, Tokyo, v. 60, n. 12, p. 619-625, 2011.

OGATA, F.; TOMINAGA, H.; KANGAWA, M.; INOUE, K.; TANAKA, Y.; UEDA, A.; IWATA, Y.; KAWASAKI, N. Adsorption of Nitrate, Nitrite, and Fluoride Ions by Carbonaceous Material Produced from Coffee Grounds in a Complex Solution System. **E-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, v. 10, p. 493-498, 2012.

OLIVEIRA, Y. R. **Estudo da adsorção de Cu (II) utilizando carvões de palha de café Conilon**. 2018. 37 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde, Alegre.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Diretrizes para Qualidade da Água Potável**. 4ª ed. Genebra: Organização Mundial da Saúde, 2017. 541 p.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Environmental Health Criteria 227: fluorides**. Genebra: Organização Mundial da Saúde, 2002. 268 p.

PANCHAL, M.; RAGHAVENDRA, G.; OJHA, S.; OMPRAKASH, M.; ACHARYA, S. K. A single step process to synthesize ordered porous carbon from coconut shells-eggshells biowaste. **Materials Research Express**, Bristol, v. 6, n. 11, p. 1-15, 2019.

PANWAR, N. L.; PAWAR, A. Influence of activation conditions on the physicochemical properties of activated biochar: a review. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 925-947, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00870-3>. Acesso em: 23 mai. 2022.

PAREDES-LAVERDE, M.; SALAMANCA, M.; SILVA-AGREDO, J.; MANRIQUE-LOSADA, L.; TORRES-PALMA, R. A. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physical-chemical interactions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, p. 1-12, 2019.

PARK, J. REGALBUTO, J. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 175, n. 1, p. 239-252, 1995.

PINTO, P. L. S. **Os recursos hídricos do Sistema Aquífero Guaraní ante as visões de soberania absoluta e mitigada**. 2012. 235 f. Tese (Doutorado em Ciências Jurídicas e Sociais) - Universidade Del Museo Social Argentino, Buenos Aires, 2012.

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**, Amsterdam, v. 50, p. 423-429, 2013.

QIU, J.; HOU, H.; LIANG, S.; YANG, L.; GAN, Q.; TAO, S.; YU, W.; LV, R.; DING, L.; XIAO, K.; HU, J.; LIU, B.; YANG, J. Hierarchically porous biochar preparation and simultaneous nutrient recovery from sewage sludge via three steps of alkali-activated pyrolysis, water leaching and acid leaching. **Resources, Conservation & Recycling**, Amsterdam, v. 176, p. 1-13, 2022.

- QUESADA, H. B.; ARAÚJO, T. P.; CUSIOLI, L. F.; BARROS, M. A. S. D.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. Evaluation of novel activated carbons from chichá-do-cerrado (*Sterculia striata* St. Hil. et Naud) fruit shells on metformin adsorption and treatment of a synthetic mixture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 1, 2021.
- RAHMANI-SANI, A.; SINGH, P.; RAIZADA, P.; LIMA, E. C.; ANASTOPOULOS, I.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; SIVAMANI, S.; DONTSOVA, T. A.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Use of chicken feather and eggshell to synthesize a novel magnetized activated carbon for sorption of heavy metal ions. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 297, 2020.
- RAMIREZ, N.; SARDELLA, F.; DEIANA, C.; SCHLOSSER, A.; MÜLLER, D.; KIBLING, P. A.; KLEPZIG, L. F.; BIGALL, N. C. Capacitive behavior of activated carbons obtained from coffee husk. **RSC Advances**, London, v. 10, n. 62, p. 38097-38106, 2020.
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.
- RAULINO, G. S. C.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Adsorção em Leito Fixo**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. p 146-175.
- RESENDE, D. S. **Estudo do efeito da incorporação de cinzas de cavaco de eucalipto como material cimentício suplementar**. 2013. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinzas reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. **Porous Carbons in Adsorption and Catalysis**. In: NALWA, H. S. (Org.) **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials**. Cambridge: Academic Press, 2001. v. 5, p. 309-355.
- ROVANI, S.; CENSI, M. T.; PEDROTTI JR., S. L.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; FERNANDES, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.004>. Acesso em: 23 ago. 2022.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 1984. 433 p.
- SALIFU, A. **Fluoride Removal from Groundwater by Adsorption Technology: the occurrence, adsorbent synthesis, regeneration and disposal**. London: CRC Press, 2017. 300 p.
- SANTOS, H. V. R. **Remoção de fluoreto de meio aquoso utilizando biocarvão produzido a partir de borra de café e funcionalizado com peróxido de hidrogênio (H₂O₂)**. 2022. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- SANTOS, C. C. L.; BEZERRA, R. M.; OLIVEIRA, A. B. M.; FIGUEIREDO, C. G. G. Fluorose esquelética em idosos: uma revisão sistemática. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE ENVELHECIMENTO HUMANO, 2017, Maceió. **Anais: V CIEH**.

- Campina Grande: Realize Editora, 2017. Disponível em: <https://www.editorarealize.com.br/artigo/visualizar/34445>. Acesso em: 22 ago. 2022.
- SHEINTUCH, M.; MATATOV-MEYTAL, Y. I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 73-80, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00104-2). Acesso em: 24 ago. 2022.
- SHI, Y.; LIU, G.; LI, M.; WANG, L. Egg shell waste as an activation agent for the manufacture of porous carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 28, p. 896-900, 2020.
- SHINZATO, M. C.; EZAKI, S.; SARAIVA, I. C. G.; GIRARDI, G. B. Métodos de remoção de íons fluoreto em água. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 71-89, 2018.
- SIAURUSEVIČIŪTĖ, I.; ALBREKTIENĖ, R. Removal of Fluorides from Aqueous Solutions Using Exhausted Coffee Grounds and Iron Sludge. **Water**, v. 13, n. 1512, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w13111512>. Acesso em: 18 out. 2022.
- SILVA, M. C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; LOPES, G. K. P.; ZANELLA, H. G.; YOKOYAMA, J. T. C.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 324, 2021.
- SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, Amsterdam, v. 103, p. 490-500, 2017.
- SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINHA, S.; TONDON, G.S.; GOSH, D. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 42, n. 9, p. 1965-1976, 2003.
- SOCCOL, C. R. Resíduo de café: um substrato promissor para a produção industrial de bioprodutos com alto valor agregado. In: I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2000. *Anais: I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*. 2000.
- SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.
- SWAIN, S. K.; DEY, R. K.; ISLAM, M.; PATEL, R. K.; JHA, U.; PATNAIK, T.; AIROLDI, C. Removal of fluoride from aqueous solution using aluminum-impregnated chitosan biopolymer. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 9, p. 2096-2116, 2009.
- TAN, T. L.; KRUSNAMURTHY, P. A. P.; NAKAJIMA, H.; RASHID, S. A. Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks. **RSC Advances**, Cambridge, v. 10, p. 18740-18752, 2020.
- TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science Technology**, n. 39, p. 6237-6245, 2005.

- TUESTA, J. L. D.; SAVIOTTI, M. C.; ROMAN, F. F.; PANTUZZA, G. F.; SARTORI, H. J. F.; SHINIBEKOVA, A.; KALMAKHANOVA, M. S.; MASSALIMOVA, B. K.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G.; GOMES, H. T. Assisted hydrothermal carbonization of agroindustrial byproducts as effective step in the production of activated carbon catalysts for wet peroxide oxidation of micro-pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 9, n. 1, 2021.
- VARDON, D. MOSER, B. ZHENG, W. WITKIN, K. EVANGELISTA, R. STRATHMANN, T. RAJAGOPALAN, K. SHARMA, B. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. **Sustainable Chemistry and Engineering**, Austin, v. 1, p. 1286-1294, 2013.
- VASKE, N. R. **Estudo preliminar da viabilidade do aproveitamento da cinza proveniente de filtro multiciclone pela combustão de lenha de eucalipto em caldeira fumutubular como adição ao concreto**. 2012. 325 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- VIDAL, C. B.; FRANÇA, A. M. M.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. **Princípios Básicos**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020a. p 13-24.
- VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. **Cinética de Adsorção**. In: NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. (Org.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020b. p 64-87.
- WANG, Y. REARDON, E. J. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 16, p. 531-539, 2001.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- YOKOYAMA, J. T.C.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SPESSATO, L.; FONSECA, J. M.; CARRARO, P. S.; RONIX, A.; SILVA, M. C.; SILVA, T. L. Stevia residue as new precursor of CO₂-activated carbon: Optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Amsterdam, v. 172, p. 403-410, 2019.