



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

Remoção do corante azóico Direct Blue 151 de meio aquoso usando biocarvão produzido a partir de borra de café como adsorvente.

JOÃO PESSOA - PB
OUTUBRO/2018

BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

Remoção do corante azóico Direct Blue 151 de meio aquoso usando biocarvão produzido a partir de borra de café como adsorvente.

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a Dr^a Silvia Layra Floriani Andersen.

JOÃO PESSOA - PB

OUTUBRO/2018

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G633r Gomes, Brener Felipe Melo Lima.

Remoção do corante azóico Direct Blue 151 de meio aquoso usando biocarvão produzido a partir de borra de café como adsorvente / Brener Felipe Melo Lima Gomes. - João Pessoa, 2018.

0 58 f. : il.

Orientação: Silvia Layara Floriani Andersen.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. adsorção; corante azóico; biocarvão; borra de café.

I. Andersen, Silvia Layara Floriani. II. Título.

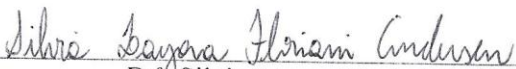
UFPB/BC

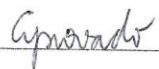
FOLHA DE APROVAÇÃO

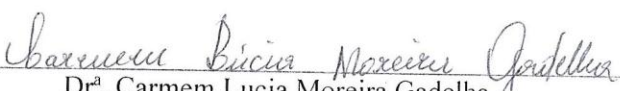
BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

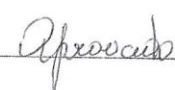
REMOÇÃO DO CORANTE AZÓICO DIRECT BLUE 151 DE MEIO AQUOSO USANDO BIOCÁRVÃO PRODUZIDO A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE

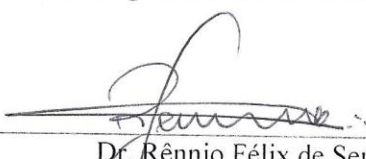
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 31/10/2018 perante a seguinte Comissão Julgadora:

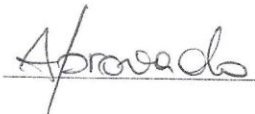

Dr.ª Silvia Layara Floriani Andersen
Departamento de Engenharia de Energias Renováveis do
CEAR/UFPB

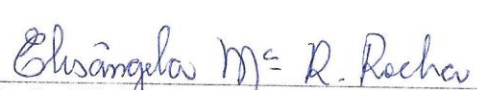



Dr.ª. Carmem Lucia Moreira Gadelha
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UFPB




Dr. Rênio Félix de Sena
Departamento de Engenharia Química do CT/UFPB




Prof.ª Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Coordenadora do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

Prof.ª Elisângela M. R. Rocha
Coord. CCGEAM/CT/UFPB
Mat. SIAPE 1821373

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, digno de toda honra glória e poder. Aquele que tem me guiado pelas veredas da vida e livrado, quando nos vales das sombras, sem o qual eu não teria chegado até aqui. Se alguma honra ou algum louvor há em minha vida, que sejam dirigidas a Ele e não a mim mesmo.

Aos meus pais Jacy Maria de Melo e Roberto Lima Gomes, os quais abdicaram de muitas coisas em favor de mim, que fizeram o que estavam ao seu alcance para investir no meu futuro. Vocês são o que tenho de mais precioso nessa vida, espero que esta etapa da minha vida seja apenas o início de uma vida de retribuição a vocês por terem sempre investido em mim.

Aos professores que tiveram papel fundamental na minha formação acadêmica desde criança. Em especial a professora Dr^a. Silvia Layara Floriani Andersen, minha eterna orientadora e mãe acadêmica a quem devo toda minha formação profissional. Aquela que desde o primeiro dia de aula, no curso em que não me encaixava, conseguiu ver potencial e acreditou em mim, que me orientou quanto ao meu futuro, que confiou em mim e minhas idéias nesses 5 anos, que aliviou minha carga emocional em épocas difíceis da graduação, cuja amizade e respeito muito estimo e fizeram desses anos de graduação mais leves e agradáveis. Professora, a senhora não imagina o quanto teu apoio e liberdade as minhas idéias fizeram a diferença, és uma raridade no meio científico, espero que saibas disto.

A professora Dr^a Camila Cunico a qual num dos piores tempos da graduação trouxe alegria aos meus dias e, pela sua experiência profissional e companheirismo, me inspirou profissional e eticamente. Aquela que acreditou em mim, quando todas as minhas forças pareciam sumir. Professora, a senhora é uma em um milhão, seu apoio infindável a mim e muitos dos meus colegas, moldou nossa visão profissional e humana e por isso sou grato a ti.

A professora Dr^a. Carmem Lúcia Moreira Gadelha cuja amizade e colaboração são imensuráveis e permitiram a concretização das minhas idéias de pesquisa. Uma verdadeira preciosidade que encontrei na minha jornada acadêmica, a qual tamanho conhecimento prático e técnico me inspiraram a seguir na área de saneamento ambiental.

Ao técnico Elson Santos da Silva companheiro e auxiliar de todos os meus experimentos realizados no Laboratório de Saneamento, com quem pratiquei meu

inglês, com quem debati sobre política a religião com muito apreço, o qual tornou os dias de trabalho no laboratório mais agradável e divertido.

Aos colegas de laboratório Amanda Gondim Cabral Quirino e Matheus William Rodrigues Duarte Batista do Carmo que compartilharam momentos de ansiedade e apreensão pelo futuro comigo durante todos os dias de experimento neste ultimo ano. Alegremo-nos, o pior já passou e o futuro chegou.

Às mulheres que fizeram da minha graduação animada, Amanda Alves Queiroga, Andressa Aragão Tanus, Flavia Nascimento Gomes, Lysanne Souza de Moura, Maria Elizabeth Fonseca de Medeiros e Shara Sonally Oliveira de Sousa, as quais dividiram apreensão quanto ao futuro profissional, que riram junto comigo, que me apoiaram em cada decisão, as quais deixaram um pedaço de si em mim e espero ter deixado um pedaço de mim em vós. Também a Mestra Priscilla Torquato Tavares, grande irmã e amiga que aliviou minha carga em tempos difíceis, cuja amizade levo para toda vida.

Ao professor Francisco Jacome Sarmiento, profissional admirado cujo mantra proferido em primeiro dia de aula (“Saber e não fazer é ainda não saber”) me inquietou e estimulou a dar sempre meu melhor para ser um bom profissional.

“Quero dizer apenas que, tudo o que tentei na vida, tentei com todo o coração fazer bem; que tudo a que me dediquei, me dediquei completamente; que nos grandes e pequenos objetivos, sempre avancei com empenho. [...] Concluo agora que nunca pôr as mãos em algo em que não pudesse me lançar por inteiro; e nunca depreciar meu trabalho, fosse qual fosse, foram as minhas regras de ouro.” – Charles Dickens

RESUMO

Os corantes azóicos são considerados compostos orgânicos refratários e cumulativos e podem causar vários danos ao meio ambiente se as águas residuais coloridas não tiverem o tratamento adequado. Neste trabalho, o biocarvão de borra de café (BBC) foi utilizado para remover o corante azóico Direct Blue 151 (DB151) de solução aquosa. Biocarvões podem ser produzidos através de um processo simples de conversão termoquímica, como a pirólise, a produção de BBC foi realizada por pirólise lenta em forno mufla com taxa de controle de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C, permanecendo por 2 horas após atingir essa temperatura. As propriedades físico-químicas da BBC foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), área superficial BET e ponto de carga zero (PZC). A massa adsorvente, concentração de corante, pH, temperatura e influência do tempo de contato foram avaliados. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que a BBC é um material mesoporoso rico em grupos funcionais -OH e -CH₂. Além disso, BBC teve um ótimo desempenho comparável ao carvão ativado, e a variação de pH e temperatura não afetou significativamente o processo de adsorção. Assim, o biocarvão apresentou-se extremamente favorável à adsorção de DB151 e revelou-se um potencial adsorvente de corantes azo, podendo estimular uma economia circular no Brasil.

Palavras-chave: adsorção; corante azóico; biocarvão; borra de café.

ABSTRACT

Azo dyes are considered refractory and cumulative organic compounds, and may cause various environmental damages if the colored wastewater has not the appropriate treatment. In this work, the coffee grounds biochar (BBC) was used to remove the azo dye Direct Blue 151 (DB151) from aqueous solution. Biochars can be produced through a thermochemical conversion simple process like pyrolysis, BBC production was carried out by slow pyrolysis in a muffle furnace with a control rate of heating of 10 °C/min up to 600 °C, staying for 2 hours after reach that temperature. The physicochemical properties of BBC were analyzed through infrared spectroscopy (FTIR), BET surface area and point of zero charge (PZC). The adsorbent mass, dye concentration, pH, temperature and contact time influence were evaluated. The results obtained in this study showed that BBC is a mesoporous material rich in OH- and CH₂ functional groups. Furthermore, BBC had a great performance comparable to activated carbon, and pH and temperature variation did not affect significantly the adsorption process. Thus, biochar was extremely favorable to adsorption of DB151 and a potential adsorbent for azo dyes, it also can stimulate a circular economy in Brazil.

Keywords: adsorption; pyrolysis; biochar; low cost adsorbents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de possíveis isotermas de adsorção.

Figura 2 – Estrutura molecular do corante Direct Blue 151 (DB151).

Figura 3 – Etapas metodológicas adotadas para o estudo da adsorção de DB151 por BBC.

Figura 4 – Gráfico do PZC do BBC.

Figura 5 – FTIR de borra de café (BC) e de seu biocarvão (BBC).

Figura 6 – Isoterma da adsorção de N_2 por BBC.

Figura 7 – Percentual de remoção do corante DB151 por BC, BBC e CA.

Figura 8– Efeito do pH na adsorção de DB151 por BBC. ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 180 \text{ min}$).

Figura 9 – Efeito da temperatura na adsorção de DB151 por BBC.

Figura 10 – Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de Direct Blue 151 ($C_0 = 5, 10, 20 \text{ e } 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,25, 0,5 \text{ e } 0,75 \text{ g}$; $t = 180 \text{ min}$).

Figura 11 – Cinética de adsorção de DB151 por BBC. Concentração inicial de corante de 20 mg.L^{-1} , dosagem do adsorvente de $0,5 \text{ g}$.

Figura 12– Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem linearizado aplicado aos dados de adsorção de DB151 por BBC.

Figura 13– Isoterma de Langmuir linearizada com dosagem de adsorvente $0,5 \text{ g}$, concentração inicial de corante: $5, 10, 20 \text{ e } 50 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 14 – Isoterma de Freundlich linearizada com dosagem de adsorvente $0,5 \text{ g}$, concentração inicial de corante: $5, 10, 20 \text{ e } 50 \text{ mg.L}^{-1}$.

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Parâmetros da isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para BBC.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos determinados para o modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para adsorção de DB151 por BBC.

Tabela 3 – Coeficientes das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich encontrados.

Quadro 1 – Classificação dos corantes de acordo com sua natureza química.

LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

POAs – Processos Oxidativos Avançados.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente.

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes.

DB151 – Direct Blue 151.

BBC – Biocarvão de Borra de Café.

CA – Carvão Ativado.

BC – Borra de Café.

PZC – Ponto de Carga Zero.

FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier.

BET - Brunauer-Emmett-Teller.

q - Capacidade de adsorção.

C_0 - Concentração inicial do adsorvato.

C_e - Concentração do adsorvato no equilíbrio.

V - Volume da solução.

m - Massa do adsorvente.

$q_{m\acute{a}x}$ - Capacidade máxima de adsorção.

K_L - Constante de interação adsorvato/adsorvente.

R_L - Fator de separação.

$1/n$ - Constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

K_F - Constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

k_1 - constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

k_2 - Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

q_e - quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio

$q_{e, \text{ exp}}$ – Valor da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio determinada experimentalmente.

$q_{e, \text{ cal}}$ - Valor da quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio calculado.

q_t - quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t.

S – Área superficial.

V_{total} – Volume dos poros.

DAV – Diâmetro dos poros.

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Adsorção	17
3.2	Tipos de Adsorção.....	19
3.2.1	Adsorção Física	19
3.2.2	Adsorção Química	20
3.3	Modelagem do processo de adsorção	20
3.3.1	Modelo de Langmuir.....	22
3.3.2	Modelo de Freundlich.....	23
3.3.3	Cinética de Adsorção.....	24
3.3.3.1	Modelo Cinético de Pseud-Primeira Ordem	25
3.3.3.2	Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....	26
3.4	Novos materiais adsorventes.....	27
3.5	Corantes.....	28
3.5.1	Corantes Azo.....	30
4	METODOLOGIA	32
4.1	Preparo da matéria-prima e produção do biocarvão	32
4.2	Caracterização do adsorvente	32
4.3	Experimentos de adsorção	33
4.3.1	Teste comparativo.....	36
4.3.2	Efeito da variação de massa de adsorvente e da concentração de corante	36
4.3.3	Efeito do pH e da temperatura	36
4.3.4	Cinética.....	37
4.3.5	Isotermas de equilíbrio	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	Caracterização do biocarvão	38
5.1.1	Ponto de carga zero (PZC).....	38
5.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	38

5.1.3	<i>Área superficial</i>	40
5.2	Ensaio de Adsorção	41
5.2.1	<i>Teste Comparativo</i>	Erro! Indicador não definido.
5.2.2	<i>Efeito do pH</i>	42
5.2.3	<i>Efeito da temperatura</i>	43
5.2.4	<i>Efeito da concentração de corante e da dosagem de adsorvente</i>	44
5.2.5	<i>Efeito do tempo de contato</i>	46
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, apesar de diversos benefícios a humanidade, trouxe consigo o ônus da poluição ambiental. Geralmente de caráter químico, a poluição causada por essas atividades produtivas são palpáveis dadas a quantidade de resíduo gerado por unidade de produto fabricado.

Muitas indústrias, como a têxtil, utilizam corantes para pigmentar seus produtos e, por consequência, geram enormes carga de efluentes orgânicos coloridos. Em geral, é produzido cerca de 100 a 170 litros de efluentes por quilo de peças processadas pela indústria têxtil (Mohan, Balasubramanian & Basha, 2007). A quantidade de corante perdido nessas águas de descartes da indústria pode variar conforme o tipo, entretanto, estima-se uma perda entre 10 e 15%, podendo alcançar 50%, em casos de má fixação nas fibras a serem tingidas (Jung *et al.*, 2017; Solanski *et al.*, 2013).

A descarga de efluentes contendo corantes é um potencial perigo a qualidade dos ecossistemas aquáticos, pois, estes químicos são estáveis e recalcitrantes. Quando em meio aquático inibem a plenitude do processo de fotossíntese, desencadeando demais processos microbióticos tendo por resultado o desequilíbrio ecossistêmico (Chen *et al.*, 2018). Além dos negativos impactos ecossistêmicos, corantes são tóxicos à fauna aquática e ao ser humano, pois são mutagênicos, cancerígenos e podem causar danos aos rins, fígado, sistema reprodutor, cérebro e sistema nervoso central (Adegoke & Bello, 2015). Por estas razões, a remoção de cor de efluentes, mesmo que em baixas concentrações, se tornou tópico de discussão ambiental muito importante.

Corantes do tipo azo são considerados compostos orgânicos refratários e cumulativos, podendo causar vários problemas ambientais, caso efluente contendo-o não seja submetido a um tratamento adequado. Para sua remoção é, usualmente, utilizado métodos convencionais que demandam uma grande quantidade de substâncias químicas que podem causar poluição secundária

Visto a periculosidade desses contaminantes orgânicos, as agências reguladoras governamentais desenvolveram legislações específicas para padrão de qualidade da água e de lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos. No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de nº 357/05 proíbe a presença

de corantes provenientes de atividades antrópicas que não sejam removíveis pelos processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Ainda, a Resolução nº 430/11 do CONAMA proíbe o lançamento de efluentes que contenham poluentes orgânicos persistentes (POPs) nem deverá causar ou possuir potencial tóxico. Diversas técnicas têm sido utilizadas para remoção de POPs, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam excelente eficiência na remoção desses corantes (Oliveira & Andersen, 2018), entretanto, os custos de operação atrelados a esses processos são elevados (Cao *et al.*, 2018). A adsorção tem sido um dos métodos mais efetivos para remoção de diversos tipos de poluentes, incluindo corantes, em função da facilidade operacional do processo, por ser uma técnica de separação já conhecida e por não necessitar de agentes químicos (SEWU *et al.*, 2017).

O carvão ativado é o adsorvente mais conhecido e comercialmente utilizado para diversas aplicações em tratamento de água e efluentes devido sua eficiência decorrente da elevada área superficial, alta porosidade e estabilidade físico-química, bem como excelente reatividade (Tan *et al.*, 2017). Contudo, sua produção é economicamente dispendiosa, por se basear em uso de carvão mineral, resíduos de petróleo, materiais de origem não-renovável (Chen *et al.*, 2011). Por esta razão, novos adsorventes eficientes e de baixo custo têm sido estudados.

Biocarvão são produtos do processo de pirólise de elevada área superficial e características físico-químicas como a alta densidade de grupos funcionais na superfície (Lee *et al.*, 2018). Trabalhos recentes os têm apontado como potenciais concorrentes do carvão ativado (Tsai & Chen, 2013; Li *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2016) devido à sua composição rica em carbono, resultante do processo de pirólise sob ausência de oxigênio de biomassa (Tang *et al.*, 2013), e suas propriedades físico-químicas, como elevada área superficial, estabilidade físico-química, grande volume de poros e superfície rica em grupos funcionais que favorecem a remoção de um amplo espectro de poluentes (XIONG *et al.*, 2017).

Desta forma, este trabalho objetivou avaliar a eficiência de um biocarvão produzido a partir de resíduos de borra de café para remoção do corante azóico Direct Blue 151, como potencial adsorvente economicamente viável e ambientalmente sustentável.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a remoção do corante azóico Direct Blue 151 ($C_{34}H_{25}N_5O_{10}S_2 \cdot 2Na$) de soluções aquosas por processo de adsorção, utilizando biocarvão da borra de café (BBC) como adsorvente de baixo custo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar ensaios quanto à capacidade de adsorção do biocarvão em soluções contendo diferentes concentrações do corante Direct Blue 151;
- Analisar qual modelo cinético descreve de forma satisfatória o processo;
- Ajustar os dados a um modelo de isotermas de adsorção.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Adsorção

A adsorção é um dos processos de separação e purificação conhecidos e um dos métodos mais populares utilizado para remoção de uma ampla gama de poluentes. Sua eficiência no controle da poluição química ganhou destaque nos anos de 1960 com o surgimento e ocorrência de substâncias sintéticas no meio ambiente (Faust & Aly, 1987), como metais tóxicos, compostos recalcitrantes, provenientes dos resíduos industriais, episódio que desencadeou a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover os poluentes encontrados em resíduos líquidos ou gasosos.

Este processo pode ser compreendido como uma operação de transferência de massa, em que a concentração de um composto particular (adsorvato) aumenta na superfície ou interface entre duas fases de um dado material (adsorvente),

possibilitando sua separação do meio, seja líquido ou gasoso. Em qualquer sólido ou líquido, os átomos da área superficial são sujeitos a forças de atração, responsáveis pelo fenômeno da adsorção, daí quanto maior for a superfície do material adsorvente, mais favorável a adsorção (RUTHVEN, 1984).

A separação por adsorção está baseada em três mecanismos: estérico, equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões que permitem a entrada de determinadas moléculas, excluindo as demais. No de equilíbrio, os adsorventes possuem habilidades diferentes para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, promovendo a adsorção de um composto em preferência a outro. Enquanto isso o mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

Além disto, a adsorção pode ser influenciada por diversos fatores ou pela combinação deles, sendo os principais: área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente, pH e condições operacionais (VRENDUSCOLO, 2017).

A natureza do adsorvente diz respeito às suas características físico-químicas inerentes e é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem diretamente de aspectos como a área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (VASQUES *et al.*, 2011).

Quanto aos aspectos operacionais duas variáveis são consideradas primordiais: temperatura e pH. Em um processo de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Sua elevação pode ocasionar aumento de energia cinética, da mobilidade das espécies do adsorvato e da taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (Jimenez, Bosco & Carvalho, 2004). Para adsorção de soluções líquida, o aumento da temperatura implica no aumento da taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros do adsorvente, como consequência da diminuição na viscosidade da solução (Nascimento *et al.*, 2014). O aumento também pode produzir desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato e aumenta a velocidade de vários processos físico-químicos (DEMIRBAS *et al.*, 2004).

No tocante ao efeito causado pela alteração do pH, a eficiência do processo pode ser maior ou menor dependendo das características do adsorvente, uma vez que as cargas da superfície dependem da composição físico-química do material. A alteração do pH também ocasiona a variação do grau de ionização (Yagub *et al.*, 2014). Um bom índice capaz de traduzir a propriedade eletrocinética da superfície de um material e indicar o pH no qual a carga na superfície é nula é o ponto de carga zero (PZC). Este ponto é geralmente utilizado para sistemas em que H^+ e OH^- são os íons determinantes em potencial e a carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Valores de pH inferiores à PZC indicam que a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, enquanto valores superiores indicam que a carga é negativa favorecendo a adsorção de cátions (LIU *et al.*, 2012).

3.2 Tipos de Adsorção

Quando se trata de adsorção, é necessário distinguir entre os dois tipos mais comuns: física e química. A primeira envolve apenas interações de Van de Waals, enquanto a outra envolve essencialmente reações químicas entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente (Atkins, 2003). Apesar dessa conceituação, há muitos casos intermediários que nem sempre é possível categorizar apenas nesses dois tipos em particular.

3.2.1 Adsorção Física

A adsorção física (fisissorção) é inespecífica e ocorre em toda a superfície do adsorvente quando as forças intermoleculares de atração das moléculas do adsorbato e adsorvente são maiores que as forças de atração entre as moléculas do próprio adsorbato.

Fisissorção não envolve o compartilhamento ou troca de elétrons, mantendo a natureza química do adsorbato em interação. Estas são reversíveis, favorecendo a dessorção, ainda que em velocidade mais lenta (FAUST & ALY, 1987).

3.2.2 Adsorção Química

A adsorção química (quimiossorção), diferentemente da fisiossorção, é altamente específica e nem todas as superfícies possuem espaços vazios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, sendo, portanto, um processo lento e irreversível. Além disto, a quimiossorção envolve reações químicas fortes, decorrentes da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, o que implica que as temperaturas de ativação são geralmente mais altas (NASCIMENTO, 2014).

3.3 Modelagem do processo de adsorção

As isotermas de adsorção são um requisito essencial para obtenção de informações relevantes ao processo de separação, pois, indicam a forma como o adsorvente atua na remoção do poluente e permite estimar a quantidade máxima de soluto a ser adsorvido pelo material (Vendruscolo, 2017). Essas informações, uma vez obtidas, servirão como base para argumentação da aplicabilidade do adsorvente para purificação do fluido.

Para obtenção de uma isoterma costuma-se utilizar uma determinada quantidade de massa de um potencial adsorvente (m) em contato com um dado volume líquido de adsorvato (V), este sistema estimulará a transferência das moléculas ou íons do fluido para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante, atingindo, assim, a capacidade de adsorção (q_e) (VASQUES, 2011).

Para conhecer numericamente q_e , é utilizado um balanço de massa (Equação 1). Os valores da concentração inicial do adsorvato (C_0) e C_e são, em caso de efluentes líquidos coloridos, determinados através da espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q - capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_0 - concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e - concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente (g).

Os valores de q e C_e são então utilizados para construção das isotermas, i.e, a representação gráfica da quantidade adsorvida pela concentração remanescente do soluto. Esses gráficos podem se manifestar de diversas formas, sendo as mais comuns apresentadas na Figura 1, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo da reação (CHAVES, 2009).

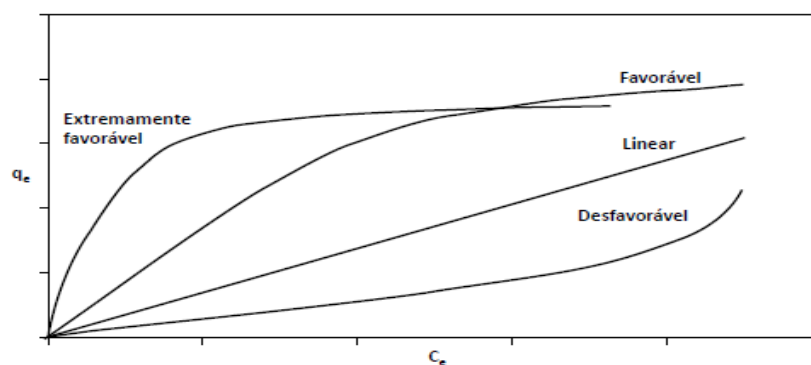


Figura 1 – Representação de possíveis isotermas de adsorção

Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Analisando a Figura 1, nota-se que a isoterma linear indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato. A favorável aponta que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para baixa concentração de equilíbrio remanescente, condição almejada para processos de purificação. E a desfavorável o oposto desta última (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em função desta capacidade de informar se um material favorece ou não a adsorção, a seleção do modelo de isoterma que descreva com maior exatidão a

capacidade de adsorção é primordial em estudos sobre adsorção, pois permite a comparação quantitativa com outros adsorventes (SILVA, 2017).

Diversos modelos de isothermas têm sido utilizados para descrever o equilíbrio de diversos adsorvatos, como as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Toth, Jovanovic, Koble-Corrigan, etc. (Syafiuddin *et al.*, 2018). Contudo, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais comumente aplicadas (Wei *et al.*, 2018).

3.3.1 Modelo de Langmuir

Este modelo empírico desenvolvido por Langmuir foi inicialmente aplicado para ensaios de adsorção gasosa em superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, mas hoje é aplicada também a outros fluidos por ser capaz de descrever a sorção de uma ampla gama de compostos em monocamada que recobre toda a superfície do adsorvente (Vendruscolo, 2017). Esta isoterma baseia-se nas forças de valência da adsorção química, que sempre ocorre em monocamada (CASTELLAN, 2001).

O modelo é representando pela Equação 2 e parte dos seguintes pressupostos:

- A adsorção ocorre em monocamada;
- Todos os locais da superfície são igualmente suscetíveis a ocupação por moléculas do soluto;
- Cada espaço vazio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, não havendo interação entre as diferentes moléculas adsorvidas.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde:

q - quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1});

$q_{\text{máx}}$ - capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L - constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e - concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Todavia, a Equação (2) costuma ser rearranjada na forma linear (Equação 3) para determinar os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$ a partir de determinação dos dados pela regressão linear usando transformadas, com qualidade de ajuste medido pelo coeficiente de correlação (R^2).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} \quad (3)$$

A partir do gráfico linear de $1/q$ versus $1/C$, pode-se calcular os valores de K_L e $q_{\text{máx}}$, sabendo que $1/(K_L q_{\text{máx}})$ e $1/q_{\text{máx}}$ representam o coeficiente linear e angular da curva, respectivamente.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir é o fator de separação (R_L), constante adimensional que representa o grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Ele é calculado utilizando os resultados de $q_{\text{máx}}$ e K_L obtidos pela isoterma através da Equação 4.

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

O valor de R_L quando varia de 0 a 1 indica que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, sendo o processo de adsorção favorável, acima deste intervalo a preferência é invertida (da fase líquida para sólida), e se $R_L = 1$ a isoterma é linear.

3.3.2 Modelo de Freundlich

A isoterma proposta por Freundlich é capaz de descrever a sorção de uma ampla gama de compostos por superfícies heterogêneas ou com diversas afinidades, resultando na ocupação dos espaços vazios inicialmente por ligações fortes seguido pela perda

dessa força de ligação, decorrente do aumento do grau de ocupação dos espaços vazios na superfície (SILVA *et al.*, 2013).

O modelo (Equação 5) foi um dos primeiros a equacionar, empiricamente, a relação entre quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução (Nascimento *et al.*, 2014). Ele pode ser aplicado a sistemas não ideais de superfícies heterogêneas em que ocorre adsorção em multicamadas, associadas à fisissorção (LOSSO *et al.*, 2002).

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

Onde:

q_e - quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1});

C_e - concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1});

$1/n$ - constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F - constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$).

Assim como o modelo de Langmuir, a Equação 5 costuma ser utilizada em sua forma linearizada (Equação 6).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Os parâmetros K_F e $1/n$ são determinados a partir de um gráfico q versus $\log C_e$ gerado da regressão linear, onde o coeficiente angular representa $1/n$ e o linear, $\log K_F$.

3.3.3 Cinética de Adsorção

Em razão da necessidade de se determinar a eficiência do processo e testar os dados experimentais, faz-se necessário a aplicação de modelos cinéticos capazes de

determinar a velocidade do processo. Em outras palavras, esses modelos são capazes de descrever a relação tempo – eficiência da adsorção de determinado contaminante por um adsorvente (HO & MCKAY, 1999; VICENTIN, 2017).

Teoricamente, a cinética de adsorção corresponde à taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em função do tempo. Segundo Nascimento *et al.* (2014), ela pode ocorrer por três tipos de processos:

- a) Transferência de massa externa: quando há transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, por uma camada de fluido que envolve a partícula;
- b) Difusão no poro: etapa determinante, especialmente em casos de adsorventes microporosos, promove a difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- c) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Existe uma enorme variedade de modelos cinéticos atualmente, e muitos deles já têm sido empregados para simulação dos dados secundários (Polowczyk *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2017; Zhang, Chen & Liu, 2016). Contudo, os modelos mais frequentemente utilizados são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, devido a sua simplicidade matemática.

3.3.3.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

Este modelo (Equação 7) foi proposto por Lagergren para verificar a capacidade de adsorção de um adsorvente em meio líquido.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Onde:

k_1 - constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

Aplicando integral com as condições de contorno $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$, obtém-se a Equação 8.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

A partir do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t pode-se então calcular o valor de k_1 pela Equação 8.

3.3.3.2 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Este modelo foi originalmente proposto por Ho & McKay (1998) para descrever a quimiossorção de íons metálicos por turfa, e é expresso pela Equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Onde:

k_2 - constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Aplicando integral na Equação 9 com as mesmas condições de contornos usadas na integral da Equação 7, obtém-se a Equação 10.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (10)$$

A Equação 10 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 11.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

A partir da curva do gráfico t/q_t versus t , os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do coeficiente linear e angular. Se o modelo for aplicável, a curva desse gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

3.4 Novos materiais adsorventes

O carvão ativado (CA) é o adsorvente mais amplamente utilizado devido as suas propriedades físicas, como área superficial, alta estabilidade físico-química e microporosidade, que contribuem para a alta eficiência na remoção de poluentes de efluentes. Entretanto, a produção tradicional de CA utiliza matéria-prima cara e não-renovável como carvão, resíduos de petróleo, turfa, lignito e polímeros (Tan *et al.*, 2017), podendo tornar o processo economicamente inviável em alguns casos. Em decorrência disto, novos adsorventes de baixo custo estão sendo pesquisados como alternativa, ou mesmo substitutos, para o carvão ativado (FENG *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018).

Devido ao baixo custo e composição lignocelulósica que serve de adsorvente para um largo espectro de poluentes, os resíduos sólidos agroindustriais como casca de arroz, casca de pinhão e da castanha de caju têm sido apontados como potenciais adsorventes para adsorção de corantes (Chen *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2016; Gomes *et al.*, 2016) e outros contaminantes. O desenvolvimento de bioprodutos, ou a incorporação de valor a um material como esses, é um passo importante para o encorajamento a utilização dos resíduos em diversos processos, conduzindo assim o desenvolvimento de economias circulares e sustentáveis (SUPANCHAIYAMAT *et al.*, 2018).

O Brasil, conhecido por sua elevada produção agrícola, gera, aproximadamente, 290 milhões de toneladas de resíduos deste tipo por ano segundo o último Plano Nacional de Resíduos Sólidos (2010). Desta forma, pode-se dizer que o país possui alto potencial a desenvolver uma economia circular, a partir do uso dos resíduos gerados

pela atividade como adsorventes de baixo custo para remoção de cor em efluentes (CLARK *et al.*, 2016).

Entre as principais culturas agrícolas brasileiras a do café assume destaque histórico, sendo o país o maior produtor mundial do insumo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), em 2016 foram produzidas mais de 49 milhões de sacas de café. Contudo, a alta produção reflete em elevada geração de resíduos, principalmente da borra, resultante da transformação do insumo em café solúvel. Estima-se que 650 kg de borra sejam produzidas a partir de 1 tonelada de grãos de café, e 2 kg sejam produzidas para cada 1 kg de café solúvel. Em 2014, foram dispostos em aterro sanitário cerca de 9 milhões de toneladas de borra de café (KARMEE, 2017).

A borra de café tem sido amplamente estudada para diversas aplicações, inclusive para adsorção, e tem mostrado alta capacidade de adsorção para diversos poluentes em soluções aquosas como metais pesados e corantes (Pavlović *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015). Devido a essa alta capacidade do material, estudos em torno do CA a partir da borra têm sido destaques para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos (JAHIN, 2014; RODRÍGUEZ *et al.*, 2018)

Devido ao alto custo atrelado ao carvão ativado, o biocarvão tem assumido ascensão na literatura (Shankar *et al.*, 2017; Jung *et al.*, 2015; Ahmed *et al.*, 2017). Eles podem ser produzidos através de simples processos termoquímicos sob condições limitadas de oxigênio e a baixas temperaturas (< 700 °C), como a pirólise, a fim de obter materiais com elevada área superficial e eficiência em processos de adsorção de efluentes líquidos (Oliveira *et al.*, 2017). Apesar do processo de transformação termoquímica incorporado, o biocarvão é ecológica e economicamente viável frente ao CA, devido às suas características físico-químicas e possibilidade de uso como material para recuperação dos solos após a adsorção, formando assim um ciclo fechado e sustentável (LEE *et al.*, 2018).

3.5 Corantes

Corantes são compostos químicos capazes de se aderirem a uma superfície incorporando cor a produtos fabricados ou a poluentes, quando utilizados como indicadores. Suas moléculas são, em sua maioria, complexas e resistentes, causando

danos ao ecossistema aquático, quando erroneamente descartados via efluente sem tratamento prévio capaz de removê-los parcial ou totalmente.

Estima-se que, aproximadamente, mais de 100 t de corantes são descartados anualmente em forma de efluentes líquidos (Yagub *et al.*, 2012). A quantidade exata, entretanto, pode variar conforme processos e tecnologias empregadas pelos diversos setores industriais (curtumes, indústria têxtil, de papel, de plástico, de cosméticos, etc). Essa descarga apresenta potencial poluidor e tóxico ao ecossistema aquático, dada as características recalcitrantes desses corantes (Yagub *et al.*, 2014), além de sua interferência direta no processo de fotossíntese, ao impedir a passagem completa do espectro de luz branca às camadas mais inferiores do corpo d'água, causando danos a vida aquática em efeito cascata.

Não obstante, corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à decomposição aeróbica e estáveis à luz, calor e agentes oxidantes (Sun & Yang, 2003), podendo, portanto, causar efeitos tóxicos e cancerígenos graves à saúde humana como problemas nos rins, no sistema reprodutor, cérebro e sistema nervoso central (Kadirveleu *et al.*, 2003), seja por ingestão direta da água contaminada ou de alimentos bioacumulativos, como peixes.

Há diversas formas de classificar os corantes: pela cor, estrutura, método de aplicação, etc. Contudo, costuma-se agrupá-los mais facilmente conforme sua natureza química. Desta forma, as classes de corantes mais comuns em literatura são: disperso, reativo, ácido, básico e direto. As descrições dos substratos, método de aplicação e tipos químicos mais comuns conforme as classes comerciais são apresentadas no Quadro 1.

Corantes diretos são geralmente utilizados para colorir fibras de nylon, papel, couro e algodão, geralmente aplicados em banho neutro a levemente alcalino com a adição de eletrólitos (Hunger, 2007). O tipo químico pode variar, contudo, o maior representante é certamente o tipo azo. Corantes deste tipo são mais utilizados pela indústria têxtil (Singh *et al.*, 2015) com produção mundial de, aproximadamente, 7×10^5 toneladas por ano, o que corresponde a mais de 50% da produção mundial de corantes, havendo mais de 2000 pigmentos desse tipo. Isto decorre da eficácia de sua aplicação em diversos tipos de materiais, com as mais variadas finalidades, de alimentícia a têxtil, com alta durabilidade (CHUNG *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2015).

Quadro 1 – Classificação dos corantes de acordo com sua natureza química.

Classes	Material de Aplicação	Tipo Químico
Ácido	Lã, nylon, seda, tintas, couro e papel	Antraquinona, xanteno, azo (incluindo nitroso, pré-selado), nitro e trifenilmetano.
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrilo, nylon tratado e poliéster	Hemicianina, azo, cianina, diazahemicianina, azinildifenilmetano, xanteno, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina.
Direto	Nylon, papel, raíom, couro e algodão	Ftalocianina, azo, oxazina e estilbeno.
Disperso	Poliamido, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro e estirilo.
Reativo	Lã, algodão, seda e nylon	Antraquinona, formazan, ftalocianina, azo, oxazina e básica.
Sulfúrico	Raíom e algodão	Estruturas indeterminadas

Adaptado de Yagub *et al.* (2014).

3.5.1 Corantes Azo

Os corantes azóicos são caracterizados pela presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($-N=N-$) ligados a anéis aromático e, geralmente, na presença do grupo amina (NH_2), sulfônico (SO_3H) e demais estruturas funcionais (Gao *et al.*, 2015). Porém, costumam se apresentar como grupos azo ligados a anéis benzênicos, variando de uma a três ligações deste tipo, o que determina a classificação do corante em mono, di ou triazo (CHUNG *et al.*, 2016)

Tais características, aliadas a alta produção deste tipo de pigmento e consequente perda dos mesmos nas águas de descarte, são causas de poluição ambiental e degradação dos ecossistemas aquáticos como comentado anteriormente. Problemas

como mutação genética, câncer de bexiga, fígado e rins, surgimento de asma, eczema e outros têm sido associados à presença deste tipo corantes (Puvaneswari *et al.*, 2006), mesmo sem contato direto, esse potencial tóxico é atribuído, principalmente, a amins tóxicas que são geradas no processo de azorredução (ROBINSON *et al.*, 2001).

No organismo humano, a azorredução ocorre por atuação das bactérias existentes no intestino, que absorve facilmente as amins aromáticas desencadeando efeitos adversos resultantes da alta toxicidade deste composto e seu potencial genotóxico, carcinogênico e mutagêncio (CHUNG *et al.*, 2016).

Atualmente, a Associação Brasileira de Têxteis e Confecções (ABIT), com fiscalização do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia cobra das empresas produtoras de corantes, o atendimento a Diretriz 2004/21/CE da União Européia, em vigor desde 2005, que limita a entrada de produtos têxteis ou de couro em território europeu, que tenha sido tingidas em completo ou em parte com corantes azóicos, que a clivagem redutora possa liberar amins aromáticas em concentrações acima de 30 ppm (VENTURA-CAMARGO & MERIN-MORALES, 2013).

Tendo em vista a alta periculosidade que os corantes azóicos representam a saúde humana e ao meio ambiente, a remoção destes dos efluentes líquidos torna-se causa de interesse de pesquisadores. Na vasta bibliografia podem ser encontrados diversos trabalhos que tratam da remoção desses corantes por diversos processos, incluindo adsorção. Entretanto, escassa é a literatura no que diz respeito à remoção do corante azo Direct Blue 151, ainda mais no que tange o processo de adsorção. Desta forma, a investigação científica em torno de métodos eficientes, econômica e ambientalmente viáveis são impreteríveis no cenário de buscas de novas alternativas para o desenvolvimento sustentável do século XXI.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparo da matéria-prima e produção do biocarvão

Para a realização deste trabalho foi utilizada borra de café proveniente de uma indústria de café da cidade de João Pessoa – PB. O material foi previamente seco em estufa a 100 °C (± 5 °C) por 24 horas, em seguida, triturado em moinho de facas no Laboratório de Carvão Ativado (LAC) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Buscando averiguar as condições granulométricas, a borra triturada foi passada em peneiras de malha 20, 60 e 100 mesh (850, 250 e 150 μm). Obtendo, portanto, um material de granulometria mista com mais de 56% de sólidos maiores que 250 μm .

A produção do biocarvão foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ – UFPB), por meio do processo de pirólise lenta em cadinho com tampa em forno mufla. O material sólido foi submetido a temperatura de 600 °C, com taxa de aquecimento adotada de 10 °C/min, permanecendo 2 horas após atingir a temperatura desejada. O rendimento gravimétrico do biocarvão foi de $30,54\% \pm 0,85$.

4.2 Caracterização do adsorvente

As propriedades físico-químicas do biocarvão da borra de café (BBC) foram avaliadas segundo as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), área superficial BET e ponto de carga zero (PZC).

Para a análise da transformada de Fourier (FTR) a borra de café e BBC foram misturadas com KBr em razão de 1:100 gramas de KBr/amostra, prensadas e transformadas em pastilhas (ASTM, 2016). A análise foi realizada em analisador IRPrestigie-21 da Shimadzu do Laboratório de Combustíveis (Lacom – UFPB), com curva de transmitância em região de comprimento de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} .

As informações acerca da área superficial e porosidade de BBC foram obtidas através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) em analisador ASAP 2020 da Micromeritics pelo processo de adsorção-dessorção de N_2 a -194,69 °C, realizadas no LAC – UFPB.

O ponto de carga zero (PZC) foi determinado utilizando uma adaptação da metodologia de Faria *et al.* (2004), usando 100 mL de uma solução de 0,01 M de NaCl em Erlenmeyers de 250 mL a diferentes valores de pH (3,5,7,9,11), estes ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) com molaridade de 0,1. Em seguida foi adicionado 0,5 g de BBC nos mesmos Erlenmeyers, e postos sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. O pH final foi medido em pHmetro e o PZC determinado como intersecção entre a curva $\text{pH}_{\text{final}} \times \text{pH}_{\text{inicial}}$ e a linha $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

4.3 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata no Laboratório de Saneamento (LabSan – UFPB) conforme metodologia apresentada no fluxograma da Figura 3. Os materiais utilizados foram BBC e o corante azóico Direct Blue 151 (DB151), de formulação molecular $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{S}_2 \cdot 2\text{Na}$ (Figura 2). A absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro Quimis (modelo 07980RM) no comprimento de onda 562 nm.

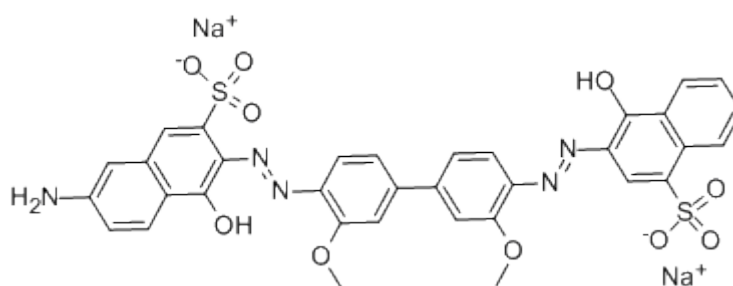


Figura 2 – Estrutura molecular do corante Direct Blue 151 (DB151).

A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e no tempo t (q_t) foi calculada utilizando das equações (1) e (13), enquanto a taxa de remoção de cor (R) foi calculada por meio da equação (14).

$$q_t (\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (13)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)100}{C_0} \quad (14)$$

Onde:

C_0 – Concentração inicial de corante (mg.L^{-1});

C_e – Concentração de corante no equilíbrio (mg.L^{-1});

C_t – Concentração de corante no tempo t (mg.L^{-1});

V - Volume da solução no Erlenmeyer (L);

m - Massa do adsorvente (g).

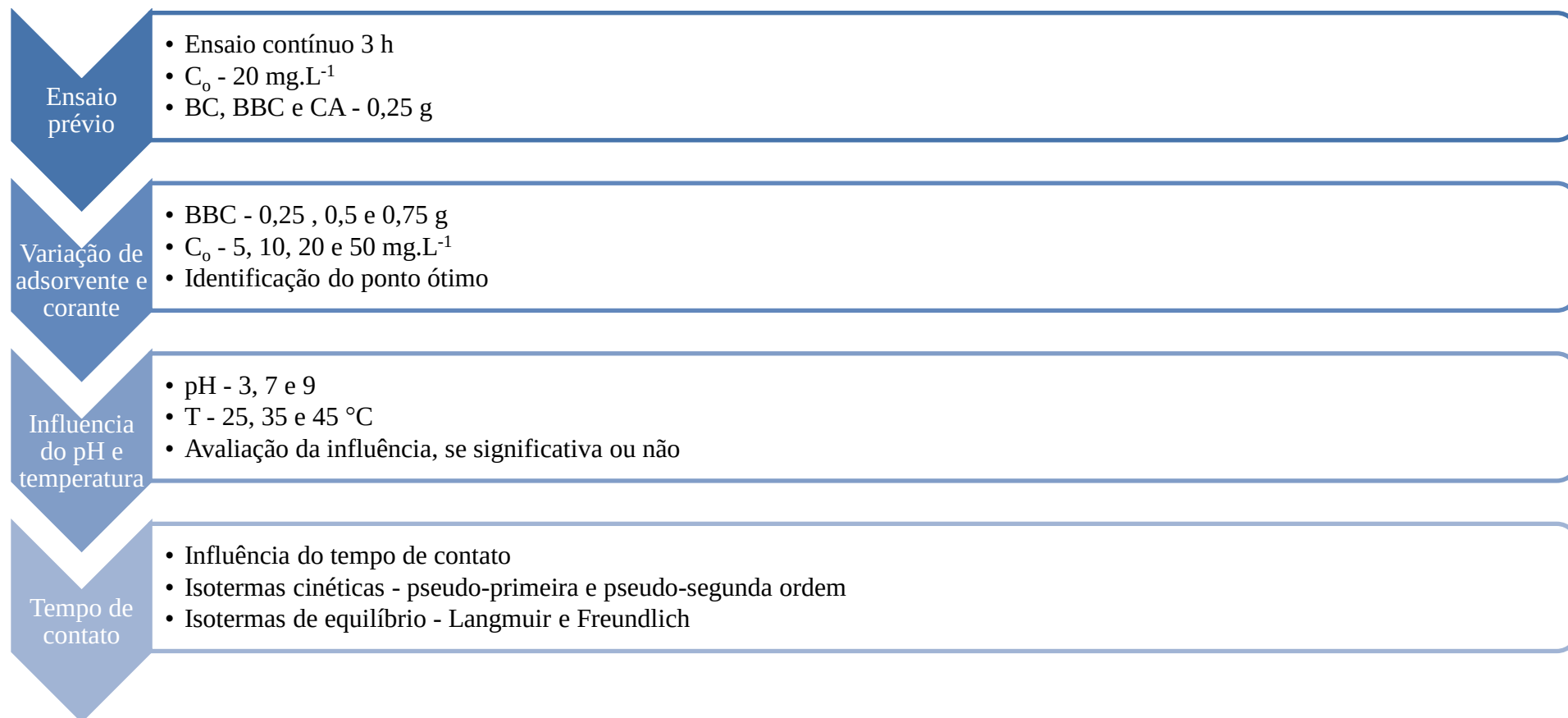


Figura 3 – Etapas metodológicas adotadas para o estudo da adsorção de DB151 por BBC.

4.3.1 *Teste comparativo*

Para um teste inicial e comparativo entre a eficiência da borra de café, BBC e um carvão ativado comercial, foi realizado ensaio prévio com 0,25 g de borra de café (BC), biocarvão da borra de café (BBC) e carvão ativado (CA) da marca Reagen em 100 mL de solução de DB151 na concentração de 20 mg.L⁻¹.

4.3.2 *Efeito da variação de massa de adsorvente e da concentração de corante*

Após comprovada a eficiência de BBC na remoção do corante, foi dada sequência nos ensaios de adsorção iniciando com os experimentos concernentes à capacidade de adsorção de BBC. Para isto, foram adicionadas diferentes massas de BBC (0,25, 0,5 e 0,75 g) em Erlenmeyers contendo 100 mL de solução de DB151 nas concentrações de 5, 10, 20 e 50 mg.L⁻¹ em mesa agitadora a 175 rpm por 3 horas, em temperatura ambiente. A partir dos resultados coletados foi possível escolher um ponto ótimo de trabalho para os demais ensaios, isto é, aquele com maior concentração de corante possível, menor dosagem de adsorvente e remoção de corante acima de 90%.

4.3.3 *Efeito do pH e da temperatura*

Em seguida, com o ponto ótimo de adsorvente (0,5 g) e corante (20 mg.L⁻¹), foi avaliada a influência do pH e temperatura sobre o processo. No primeiro caso, as soluções de 100 mL de DB151 tiveram o pH ajustados em 5, 7 e 9 com o uso de HCl e NaOH, e em seguida adicionado BBC a 0,5 g e postos em agitação (175 rpm) por 3 h. Para o estudo do efeito da temperatura, foram utilizadas a concentração de corante e dosagem de adsorvente no ponto ótimo estabelecido sob temperaturas de 25, 35 e 45 °C e observada a eficiência de remoção quando submetidas ao controle térmico.

4.3.4 Cinética

O estudo da cinética de adsorção de DB151 por BBC foi realizado para o ponto ótimo com base nos modelos linearizados de pseudo-primeira (Equação 8) e pseudo-segunda ordem (Equação 10).

4.3.5 Isotermas de equilíbrio

O comportamento do processo e a avaliação se o adsorvente é favorável, ou não à adsorção de DB151 foi realizado com base nos modelos empíricos linearizados de Langmuir e Freundlich apresentado nas Equações 3 e 6.

Para calcular os valores de K_L e $q_{máx}$ segundo Langmuir, foi plotado o gráfico linear de $1/q$ versus $1/C$, sabendo que $1/(K_L q_{máx})$ e $1/q_{máx}$ representam o coeficiente linear e angular da curva, respectivamente.

Da mesma forma para Freundlich, foram determinados os parâmetros K_F e $1/n$ a partir de um gráfico q versus $\log C_e$ onde o coeficiente angular representa $1/n$ e o linear, $\log K_F$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do biocarvão

5.1.1 Ponto de carga zero (PZC)

O ponto de carga zero (PZC) representa o ponto isoelétrico de determinado material, isto é, onde as cargas negativas e positivas são iguais. Acima deste valor a superfície apresenta-se negativamente carregada, e abaixo positivamente.

Para os ensaios realizados, o BBC apresentou comportamento alcalino elevando o pH da solução acima do ponto máximo adotado (11). Desta forma, não foi obtido um valor conforme a metodologia proposta. Entretanto, os resultados (Figura 4) indicam que o ponto isoelétrico de BBC é de, aproximadamente, 11,2, portanto, abaixo deste ponto as cargas dominantes sobre a superfície do adsorvente são positivas e favorecem o processo de adsorção por domínios aniônicos (VICENTIN, 2017).

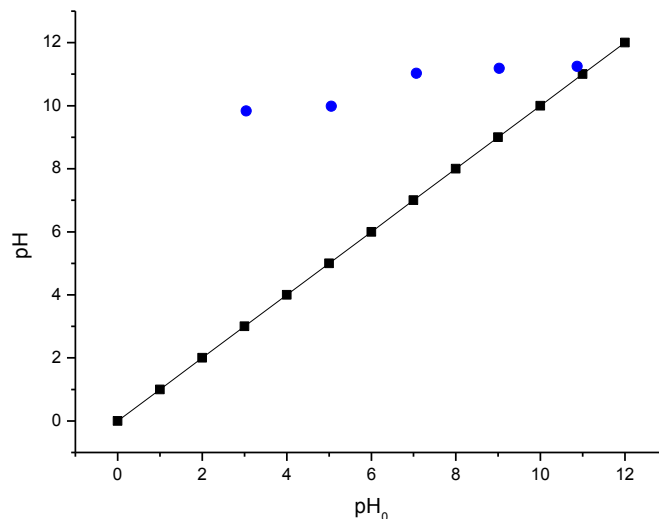


Figura 4 – Gráfico do PZC do BBC.

5.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é uma análise utilizada para identificação dos grupos funcionais presente em um material.

A Figura 5 apresenta os espectros da borra de café *in natura* e de seu biocarvão (BBC). Ao comparar os espectros das duas amostras nota-se a presença do grupo hidroxila (OH-) que pode ser atribuído ao estiramento de ácidos carboxílico, fenóis, alcoóis, e moléculas de água, na banda 3500 a 3200 cm^{-1} (Zazycki *et al.*, 2018). Na banda 2900 cm^{-1} foi observado o enfraquecimento da ligação C-H, referente ao estiramento de grupos CH_2 . Ainda no que diz respeito a BBC, notou-se o surgimento do pico entre 1380 e 1416 cm^{-1} associado ao grupo metileno (CH_2) (Qambrani *et al.*, 2017). A existência deste grupo é de extrema importância, uma vez que podem ser responsáveis pela adsorção como Liu *et al.* (2016) sugeriu ao analisar adsorção do corante Direct Red 23 por um biocarvão de esturmo de porco.

O pico observado para a borra de café na região entre 1600 - 1680 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento de C=O do grupo amido. As demais vibrações observadas em 1380 e 1070 cm^{-1} são devido às ligações C-H e C-O também associadas à hemicelulose e à celulose (SILVA *et al.*, 2018).

Com base nos espectros das vibrações apresentadas na Figura 5, observou-se que após o processo de pirólise, para a produção do biocarvão, a matéria volátil da borra de café *in natura* foi removida, o que é comprovado pela redução da intensidade das bandas 3470, 1388 e 1134 cm^{-1} (FRANCISKI *et al.*, 2018).

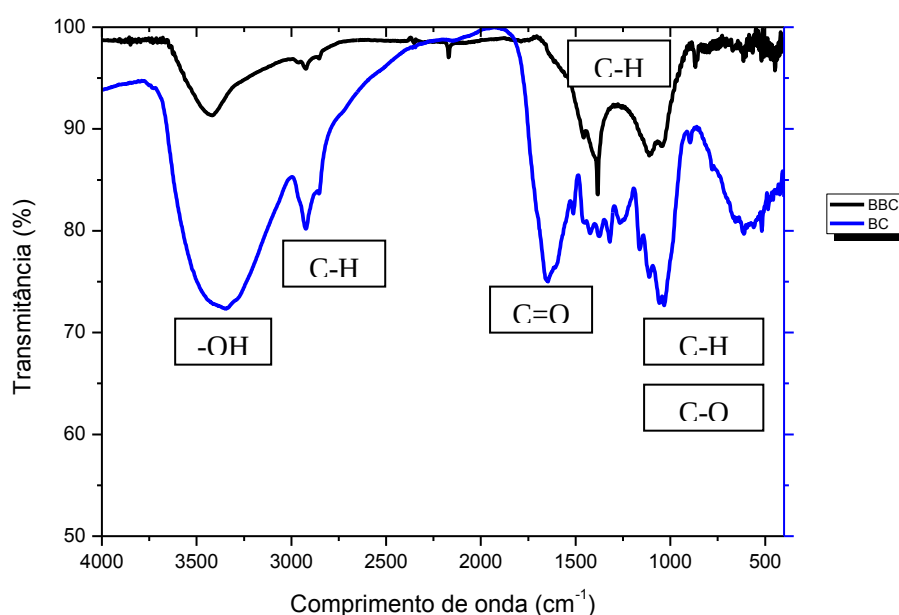


Figura 5 – FTIR de borra de café (BC) e de seu biocarvão (BBC).

5.1.3 Área superficial

A área superficial de um dado material sólido é um parâmetro chave na caracterização de um potencial adsorvente, permite prever o seu comportamento como adsorvente.

A Figura 6 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de N₂ na amostra BBC. Baseado na classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*) a curva de adsorção-dessorção de BBC mostra uma típica isoterma do tipo IV com laço de histerese, revelando que o material é mesoporoso e que sob alta pressão relativa a condensação de capilaridade toma lugar enquanto que a adsorção em multicamadas predomina a baixa (SCHNEIDER, 1995).

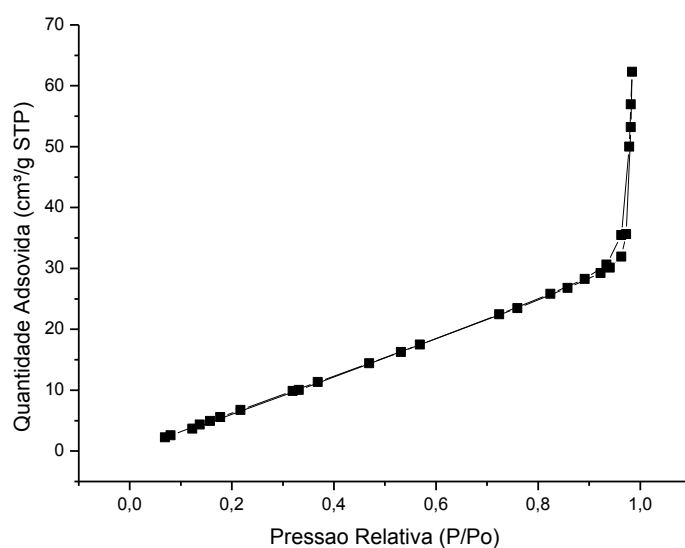


Figura 6 – Isotherma da adsorção de N₂ por BBC.

Como observado nos dados da Tabela 1, a área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para BBC foi de 52,14 m².g⁻¹. Além disto, o tamanho dos poros (6,2 nm) revela que o sólido pode ser considerado mesoporoso e o volume total de poros 0,08 cm³.g⁻¹. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Wen *et al.* (2018) para a mesmo material produzido a temperaturas superiores (700 –

900 °C). Pirólise a altas temperaturas produz biocarvão com elevada área superficial, o que é confirmado pelos mesmos autores ao mostrarem material com área BET de $117 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ w volume de poros de $0,58 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, todavia, sob essas condições é provável que o sólido perca grupos funcionais necessários para o processo de adsorção, uma vez que sua isoterma característica indica o processo de adsorção em multicamadas, geralmente associada a quimiossorção.

Tabela 1 – Parâmetros da isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para BBC.

$S (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}} (\text{m}^3.\text{g}^{-1})$	DAV (nm)
52,14	0,082	6,31

5.2 Ensaios de Adsorção

5.2.1 Teste Comparativo

Anterior aos ensaios dos parâmetros envolvidos no processo de adsorção foi realizado um teste preliminar utilizando a borra de café (BC), o biocarvão da borra (BBC) e carvão ativado comercial (CA) Reagen com a finalidade de verificar a potencialidade de BBC como adsorvente. A Figura 7 apresenta o percentual removido por cada adsorvente nas condições supracitadas. Notou-se que BBC, apresentou taxa de remoção próxima a de CA e superior a BC, que não apresentou remoção de corante, indicando a alta potencialidade do material produzido como adsorvente para remoção do corante Direct Blue 151 (DB151).

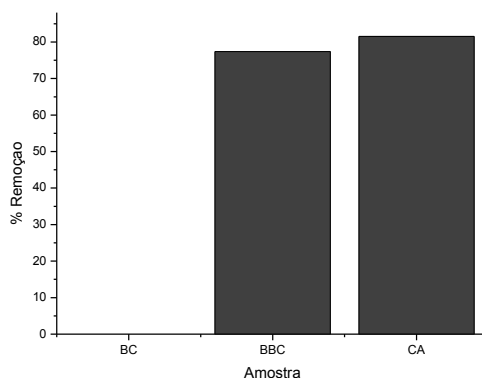


Figura 7 – Percentual de remoção do corante DB151 por BC, BBC e CA.

5.2.2 Efeito do pH

O pH de uma solução é um parâmetro de extrema relevância em se tratando de adsorção, uma vez que as interações entre adsorvente e adsorbato é determinante na performance do processo.

O efeito do pH na adsorção de DB151 por BBC é apresentado na Figura 8. Pode ser observado uma oscilação entre 5 a 9, apresentando desempenho levemente superior em pH ácido e neutro (88-89%) e inferior na faixa alcalina (84%). Como mostrado anteriormente, o ponto de carga zero (PZC) estimado para BBC foi, aproximadamente, 11,2, indicando que a superfície do adsorvente é positivamente carregada quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zc}}$. Desta forma, quanto mais baixo o pH, maior a tendência de interações eletrostáticas favoráveis entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e as moléculas negativamente carregadas do corante (SILVA, 2015).

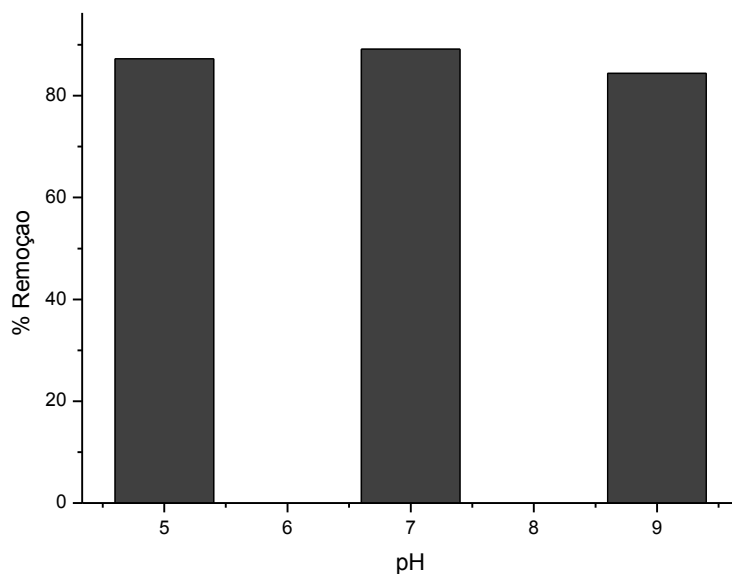


Figura 8– Efeito do pH na adsorção de DB151 por BBC. ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 180 \text{ min}$).

Além disto, a redução na remoção de DB151 com o aumento do pH pode ser atribuído a formação de uma dupla camada negativamente carregada na superfície de BBC resultante do excesso de hidroxilas (OH^-) promovido pelo aumento do pH, induzindo a repulsão entre as cargas de adsorbato e adsorvente (JUNG, 2017).

Resultados similares foram apresentados por Mirzaei *et al.* (2018) ao usar zeólitas para remoção de Direct Blue 71. Não obstante, outros trabalhos também apresentaram maior eficiência da adsorção de corantes azóicos, do tipo direto, em pH ácido, o que indica a natureza aniônica dos mesmos (WAWRZKIEWICZ *et al.*, 2017).

Todavia, o pH não apresentou variação significativa sobre a remoção de DB151, apontando para a alta estabilidade de BBC, provavelmente decorrente do efeito tampão proporcionado pelos grupos funcionais ácidos (carboxil) e básicos (amina), além dos inorgânicos alcalinos na superfície do adsorvente (SEWU *et al.*, 2017).

Portanto, visto a insignificância do parâmetro no processo, nos experimentos seguintes não foram realizados a alteração do pH.

5.2.3 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na adsorção de DB151 por BBC é apresentada na Figura 9. Nota-se, de antemão, que o aumento da temperatura induz a uma remoção levemente superior, sugerindo que o processo é exotérmico. Isto ocorre, provavelmente, devido ao aumento da mobilidade e energia das moléculas e do número de espaços vazios ativos na superfície do adsorvente, bem como possível dilatação dos poros permitindo a penetração de moléculas maiores em BBC (WANG *et al.*, 2014).

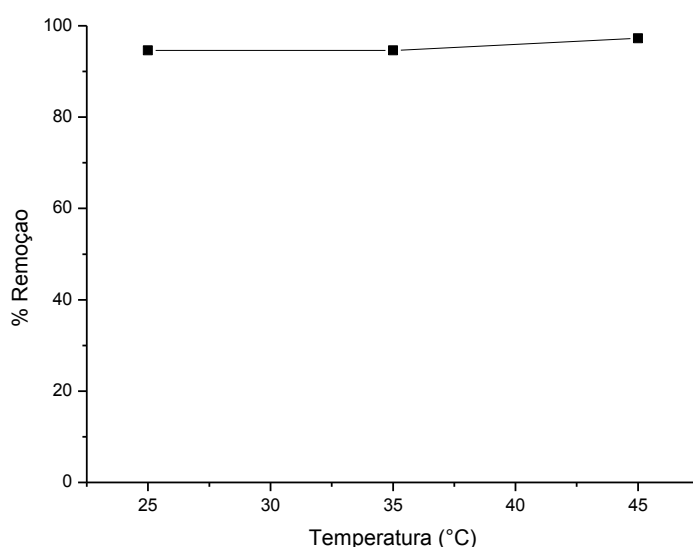


Figura 9 – Efeito da temperatura na adsorção de DB151 por BBC.

Entretanto, BBC mostrou remoção significativa (94,5%) a temperatura ambiente (25 °C), aumentando em, aproximadamente, 2% com o aumento da temperatura para 45 °C. Resultados semelhantes foram propostos por Wong *et al.* (2018) para adsorção do corante Reactive Blue 5 por carvão ativado produzido a partir de resíduos de chá. Quanto a natureza térmica do processo, Wawrzkievicz *et al.* (2017) também identificou que a adsorção do corante azo Direct Blue 71 por um novo material composto de lignina e quitina foi espontânea e de natureza endotérmica. Assim, os resultados encontram-se de acordo com resultados apresentados em literatura para corantes azo.

Apesar deste comportamento endotérmico, o aumento de 2% na remoção detectado nos experimentos pode ser considerado insignificante, dado os gastos energéticos promovidos pelo controle de temperatura de efluentes em processos industriais. Desta forma, BBC apresenta-se um potencial adsorvente para processos de adsorção industriais visto que não apresenta grandes variações na remoção do corante com a alteração de temperatura e pH.

5.2.4 Efeito da concentração de corante e da dosagem de adsorvente

A Figura 10 mostra que a remoção de DB151 é função da quantidade de adsorvente. O valor máximo de remoção de corante observado foi para a dosagem de 7,5 g.L⁻¹ de adsorvente com corante a 20 mg.L⁻¹.

Observa-se, pois, que o aumento da concentração de corante reduziu a eficiência do processo, enquanto que o aumento da dosagem do adsorvente aumentou a remoção de DB151. Para concentrações de 5, 10 e 20 mg.L⁻¹ de corante, com o aumento da quantidade de adsorvente de 2,5 g.L⁻¹ a 7,5 g.L⁻¹, foi observada remoção de até 99% para solução de DB151 a 20 mg.L⁻¹. Deve-se ainda notar que com o aumento da quantidade do adsorvente (0,25 a 0,75 g) para remoção de DB151 a concentração de 50 mg.L⁻¹ resultou em aumento na remoção, de 48% a 92%, mostrando a alta afinidade de BBC para remoção de DB151 mesmo em altas concentrações. Esses resultados indicam que a remoção está diretamente relacionada ao número de espaços vazios ativos na área superficial do adsorvente (FRANCISKI *et al.*, 2018).

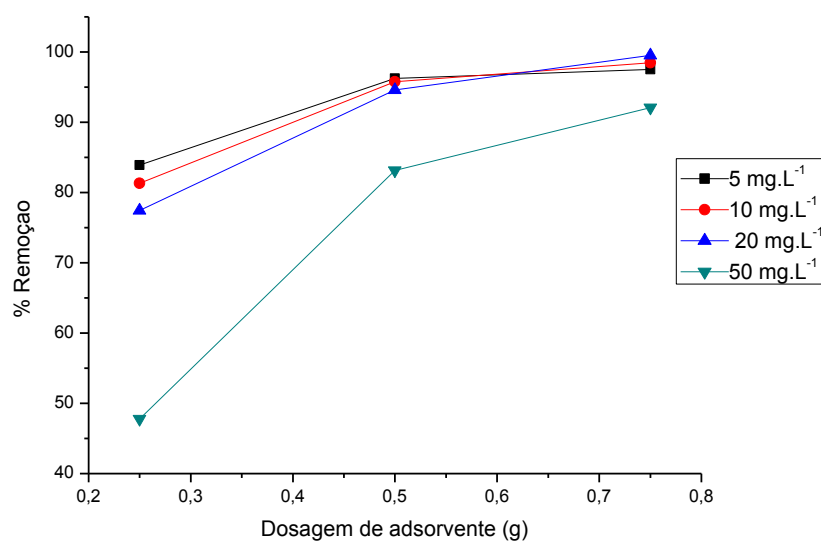


Figura 10 – Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de Direct Blue 151 ($C_0 = 5, 10, 20$ e 50 mg.L^{-1} ; $m = 0,25, 0,5$ e $0,75 \text{ g}$; $t = 180 \text{ min}$).

Resultados semelhantes são encontrados na bibliografia para diversos materiais considerados potenciais adsorventes para corantes, como biocarvão de lodo de estação de tratamento de esgoto, produzido em atmosfera de N_2 , para remoção do corante azul de metileno (AM) a 100 mg.L^{-1} que alcançou remoção acima de 98% para dosagem entre 6 a 8 g.L^{-1} de adsorvente e casca da castanha de caju *in natura* a 2 g.L^{-1} , com 87% de remoção de AM a 10 mg.L^{-1} (FAN *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2016).

Apesar do aumento da remoção de corante, não é plausível inferir que a quantidade adsorvida aumenta com o acréscimo na dosagem de adsorvente. Sem dúvidas o aumento da quantidade adsorvente aumenta o número de moléculas de corante adsorvidas, contudo, esse aumento favorece a aglomeração de partículas adsorventes, resultando na desativação (ou não uso) de grande parte dos espaços vazios ativos disponíveis e, conseqüentemente, na redução da capacidade de adsorção, sendo as moléculas do adsorvato o fator limitante do processo (Marzbali *et al.*, 2016; Wong *et al.*, 2018). Tal constatação pode também ser observada na Equação 1, dado que a massa de adsorvente é indiretamente proporcional a capacidade de adsorção.

Portanto, a dosagem ótima de BBC para remoção de DB151 encontrada foi de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, não apresentando nenhum aumento significativo em dosagens superiores para

concentrações de corante até 20 mg.L⁻¹. Mesmo para concentração de 50 mg.L⁻¹, aquela dosagem mostrou-se efetiva, com remoção superior a 80%.

5.2.5 Efeito do tempo de contato

O estudo cinético de um processo químico em batelada é primordial para o futuro dimensionamento de colunas de adsorção em escalas maiores, pois, ajuda a compreender os mecanismos de adsorção, como velocidade e o tempo de equilíbrio da reação, que auxiliam no controle da eficiência do processo e na escolha do potencial adsorvente (WANG *et al.*, 2014).

A Figura 11 mostra que a evolução da cinética de adsorção mostrou-se rápida nos primeiros 30 min, ocorrendo o equilíbrio no sistema após 120 min de ensaio. A velocidade do processo no estágio inicial decorre do alto número de espaços vazios na superfície de BBC e alto gradiente de concentração de DB151, após a ocupação desses espaços e consequente redução de soluto no disperso no meio, a difusão intra-partícula tende a estabilizar-se gradualmente até alcançar o estado de equilíbrio (CHEN *et al.*, 2018b).

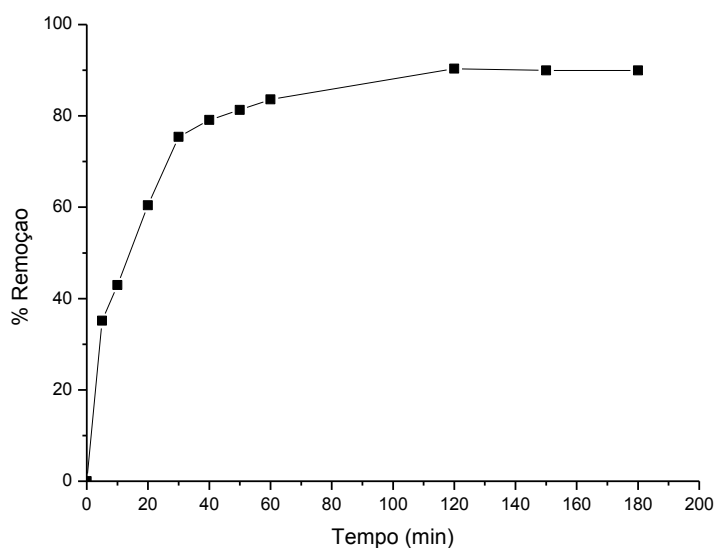


Figura 11 – Cinética de adsorção de DB151 por BBC. Concentração inicial de corante de 20 mg.L⁻¹, dosagem do adsorvente de 0,5 g.

Os resultados mostram que em 2 h de experimentos foi alcançado percentual de remoção de 90% de DB151 e indicam a boa eficiência do adsorvente para remoção de corantes. Resultados satisfatórios também foram obtidos por Rattanapan *et al.* (2017) ao usar 0,4 g de biocarvão de borra de café ativado com HNO_3 para remoção do corante laranja de metila a 300 mg.L^{-1} , com 60% de remoção ao fim de 3 h de ensaio, apontando a boa eficiência de BBC na adsorção de DB151 sem necessidade de ativação.

Tais discussões podem apontar para o alto potencial de BBC para ampla faixa de corantes a diversas condições, desde o uso do material bruto a ativação por diversos meios, conforme a necessidade final.

No que tange os modelos cinéticos, os dados apresentaram melhor ajuste ao de pseudo-segunda ordem (Figura 12). Os parâmetros obtidos deste modelo são apresentados na Tabela 2.

Nota-se, pois, que o q_e calculado pelo modelo pseudo-segunda ordem ($3,77 \text{ mg.g}^{-1}$) se aproximou mais do valor experimental ($3,69 \text{ mg.g}^{-1}$), indicando que este modelo descreve bem os mecanismos do processo ($R^2 = 0,999$). Assim, sugere-se que o processo foi controlado pelas interações químicas entre o adsorvente e adsorbato, ou quimiossorção (Li *et al.*, 2018). Entretanto, não se exclui a possibilidade da ocorrência da adsorção física nos estágios iniciais do processo.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos determinados para o modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para adsorção de DB151 por BBC.

Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem
$q_{e,exp}(\text{mg.g}^{-1})$	3,69
$q_{e,cal}(\text{mg.g}^{-1})$	3,77
$K_2(\text{mg.g.min}^{-0,5})$	0,028
R^2	0,999

Os resultados confirmam o que estudos recentes têm apontado a respeito da remoção de poluentes orgânicos por biocarvões, isto é, que a cinética das reações dos destes com os diversos poluentes em meio líquido, seja orgânico ou não, são mais bem descritas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o que implica dizer que os mecanismos de remoção ocorrem, em sua maioria, a partir das interações químicas entre

o poluente e o adsorvente via quimiossorção pela presença dos grupos funcionais COOH, OH e R-O (AHMED *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Outro importante fator a ser mencionado é que muitos trabalhos modificam os biocarvões com química (Ding *et al.*, 2014; Yakout, 2015), magnética (Li *et al.*, 2016), fluxo de nitrogênio (Zhang *et al.*, 2014), entre outros métodos, para aumentar a eficiência dos mesmos para processos de adsorção. Todavia, BBC apresentou alta eficiência na remoção de DB151 sem nenhuma modificação em sua área superficial, o que mostra seu potencial para aplicações em processos de adsorção a baixo custo, uma vez que não há mais processos envolvidos na sua produção que não pirólise lenta simples, apontando também para a integração de processo de energia, de onde esses subprodutos derivam.

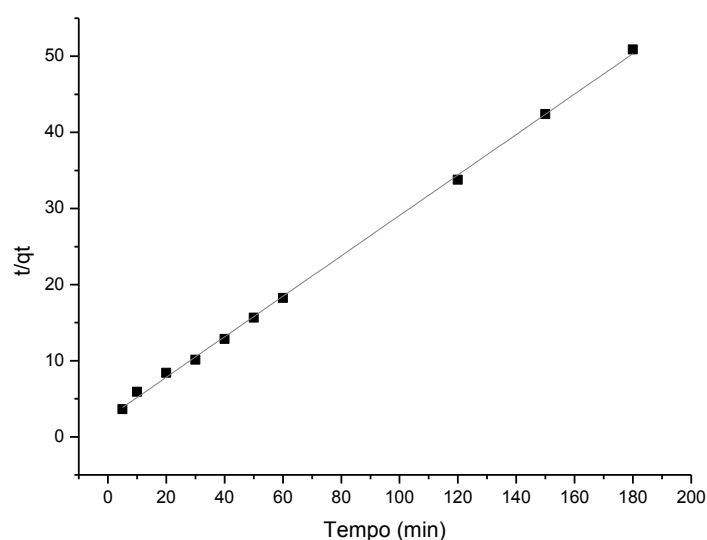


Figura 12– Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem linearizado aplicado aos dados de adsorção de DB151 por BBC.

Os dados cinéticos são congruentes com os obtidos pelas isotermas de adsorção de Langmuir (Figura 13) e Freundlich (Figura 14).

A adsorção de DB151 por BBC apresentou bom ajuste pela isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,993$) e de Langmuir ($R^2 = 0,999$). Isto pode ser um indicativo de que a adsorção é favorável e a fisio e quimiossorção podem ocorrer simultaneamente, pois, o primeiro modelo aponta para a adsorção em multicamadas (fisissorção), associada ao

grande numero de sítios disponíveis para adsorção existentes no início do processo e segundo para adsorção e monocamada uniforme (quimiossorção).

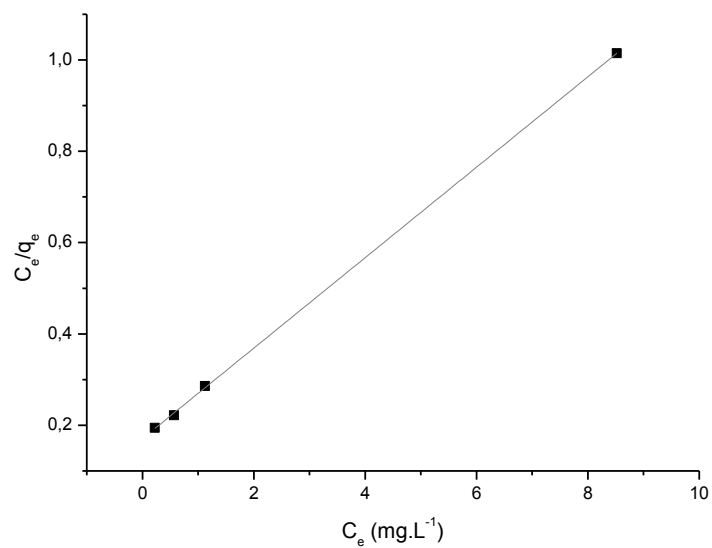


Figura 13– Isoterma de Langmuir linearizada com dosagem de adsorvente 0,5 g, concentração inicial de corante: 5, 10, 20 e 50 mg.L⁻¹.

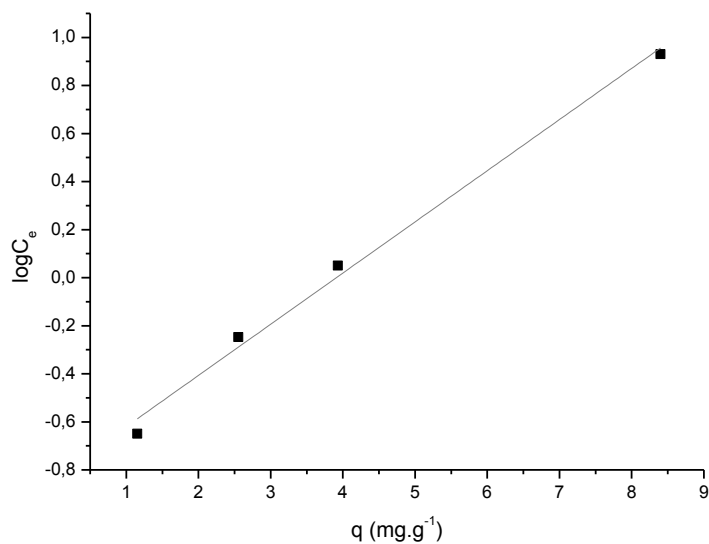


Figura 14 – Isoterma de Freundlich linearizada com dosagem de adsorvente 0,5 g, concentração inicial de corante: 5, 10, 20 e 50 mg.L⁻¹.

A possibilidade da ocorrência da fisiossorção é fortalecida com o valor de n superior a 1, apresentado na Tabela 3, indicando a afinidade do soluto pelo sólido e que esses sítios são altamente energéticos (Vendruscolo, 2017). Além do mais, os valores de K_L superior a 1 e de R_L inferior a 1, do modelo Langmuir, demonstram que a adsorção é favorável e que o soluto tem preferência pela fase sólida. Resultados semelhantes foram apresentados por Yagub *et al.* (2013) e Yagub *et al.* (2012) para adsorção do corante azul de metileno por pó de pinha e folhas de pinheiro, respectivamente. Desta forma, pode-se inferir que ambos os processos de adsorção (química e física) ocorreram, provavelmente pelo grande número de espaços vazios nos estágios iniciais que favorecem a fisiossorção, seguida pela adsorção química propiciada pelas interações químicas entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 3 – Coeficientes das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich encontrados.

Langmuir			Freundlich	
K_L	1,72		n	4,69
q_{max}	5,88		K_f	2,29
R^2	0,999		R^2	0,993
C_0 (mg.L ⁻¹)	5	10	20	50
R_L	0,089	0,042	0,027	0,011

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o biocarvão produzido da borra de café (BBC) é um material rico em OH⁻ e compostos do grupo CH₂, além disso, é mesoporoso, e que apesar da área superficial ser inferior a de outros adsorventes, ele foi extremamente favorável a adsorção de DB151, quando comparado a borra sem modificação química.

BBC apresentou ótimo desempenho sem a necessidade de alterações em parâmetros como pH e temperatura, todavia, tende a apresentar resultados levemente superior com o aumento do pH e da temperatura. Indicando que BBC é um ótimo adsorvente a qualquer condição de pH e temperatura.

O percentual de remoção de DB151 por BBC foi diretamente proporcional a quantidade de adsorvente, entretanto, a capacidade de adsorção é inversamente proporcional.

De acordo com os dados experimentais a quimiossorção foi o processo dominante na reação, devido ao ótimo ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir ($R^2 > 0,999$). Este resultado corroborou o previsto para o adsorvente através da isoterma do tipo IV de IUPAC. Todavia, a isoterma de Freundlich apresentou um bom ajuste, sugerindo que a fisissorção também pode acontecer.

Com base nisto, o BBC pode ser considerado um potencial adsorvente de baixo custo para o corante DB151, além de economicamente viável e ambientalmente correto quando comparado ao carvão ativado convencional. Não obstante, BBC apresentou resultados muito próximos ao de CA, ainda que em dosagem maior.

Dado o alto potencial do biocarvão da borra de café como adsorvente apontadas pelos resultados deste trabalho, sugere-se os seguintes tópicos para investigação em futuros trabalhos sobre este material:

- Analisar a eficiência de BBC como adsorvente para remoção DB151 em processo contínuo;
- Avaliar a afinidade de BBC como adsorvente para outros corantes azóicos;
- O estudo da eficiência de BBC para outros poluentes, como metais pesados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADEGOKE, K. A., &BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 12, p. 8–24, 2015.

AHMED, M. B. et al. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. **Bioresource Technology**, v. 214, 836–851, 2016.

AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017.

ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3. Ed. Editora LTC, 2003.

BRASIL. Plano Nacional de Resíduos Sólidos (versão preliminar). Disponível em: <<http://www.sinir.gov.br/web/guest/plano-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 08 out 2018.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF. Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF. Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89 .

CAO, X. et al. Azo dye degradation pathway and bacterial community structure in biofilm electrode reactors. **Chemosphere**, v. 208, p. 219–225, 2018.

CASTELLAN, G.W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

CHAVES, J.A.P. **Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização**. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) -Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Química, 2009.

CHEN, D.Y., et al. Pyrolysis polygeneration of pine nut shell: Quality of pyrolysis products and study on the preparation of activated carbon from biochar. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 629-636, 2016.

CHEN, Y. et al. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. **Advanced Colloid Interface Science**, v. 163, n. 1, p. 39-52, 2011.

CHEN, Y. et al. Biodegradation and detoxification of Direct Black G textile dye by a newly isolated thermophilic microflora. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 650–657, 2018.

- CHEN, Y. et al. Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 104–110, 2018b.
- CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.
- CLARK, J.H. et al. Circulareconomy design considerations for research and process development in the chemicalsciences. **Green Chemistry**, v. 18, p. 3914 - 3934, 2016.
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Indicadores da Agropecuária 2016. Companhia Nacional de Abastecimento – Brasília, Ano XXV, n. 6, junho 2016.
- SILVA, J. C. G. et al. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, v. 72, p. 265–273, 2018.
- DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, 2004.
- DING, Z., et al. Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 569-573, 2014.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.
- FAN, S. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.
- FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, p. 2043–2052, 2004.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. Guildford, Butterworth, Scientific Ltd., 1987.
- FENG, J. et al. Effect of hydroxyl group of carboxylic acids on the adsorption of AcidRed G and Methylene Blue on TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 316–322, 2015.
- FRANCISKI, M. A., et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.
- GAO, Y. et al. Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 76–83, 2015.
- GOMES, B. F. M. L.; SILVA, E. S.; ANDERSEN, S. L. F. Methylene Blue adsorption on Cashew Nut Shell as low-cost adsorbent. In: **6th International Conference on**

Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng2016), 2016, Albi. The 6th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng2016) - Proceedings. Albi: Mines Albi, 2016. p. 1195-1206.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HUNGER, K. **Industrial dyes**. Germany, Wiley-VCH, 2007.

JAHIN, H.S. Adsorption of Methyl Red from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Coffee Residue. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 3, p. 126-132, 2014.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JUNG C. et al. Removal of humic and tannic acids by adsorption-coagulation combined systems with activated biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 808-814, 2015.

JUNG, K.-W. et al. Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 360–368, 2017.

KADIRVELU K, et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, n.1, p. 129-132, 2003.

KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240–254, 2017.

LEE, D.J. et al. Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar. **Bioresource Technology**, v. 260, p. 413–416, 2018.

LI, G. et al. Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. **Bioresource Technology**, v. 206, p. 16–22, 2016.

LI, Y. et al. Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 257–264, 2018.

LIU, C. et al. The role of exhausted coffee compounds on metal ions sorption. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 226, p. 226-289, 2015.

LIU, N. et al. Adsorption characteristics of Direct Red 23 from aqueous solution by biochar. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 335–342, 2016.

LIU, W. et al. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, n. 3, p. 655–662, 2012.

LOSSO, J.N. et al. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 131-135, Nov. 2002.

MARZBALI, M.H. et al. Tetracycline adsorption by H_3PO_4 -activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 700-709, 2016.

MIRZAEI, N., MAHVI, A. H., & HOSSINI, H. Equilibrium and kinetics studies of Direct blue 71 adsorption from aqueous solutions using modified zeolite. **Adsorption Science & Technology**, v. 3, n. 1-2, p. 80–94, 2017.

MOHAN, N., BALASUBRAMANIAN, N., & BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644–651, 2007.

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

NASCIMENTO, R. F. do. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, F. R. et al. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 110–122, 2017.

OLIVEIRA, R. G. L. & ANDERSEN, A. S. L. Fotocatálise solar com TiO_2 para degradação do corante Alaranjado G. p. 1791-1794. **In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. v. 1, n. 5, p. 1791-1794, São Paulo, Blucher, 2018.

PAVLOVIĆ, M. D. et al. Plant waste materials from restaurants as the adsorbents for dyes. **Hemijskaindustrija**, v. 69, p. 667-677, 2015.

POLOWCZYK, I., KOŹLECKI, T., & BASTRZYK, A. Adsorption of Silver Nanoparticles on Glass Beads Surface. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 6-8, p. 731–737, 2015.

PUVANESWARI N., MUTHUKRISHNAN J., GUNASEKKAREN P. Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 44, p. 618-626, 2006.

QAMBRANI, N. A. et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 255–273, 2017.

RATTANAPAN, S., SRIKRAM, J., KONGSUNE, P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. **Energy Procedia**, v. 138, p. 949–954, 2017.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p.247-255, 2001.

RODRIGUEZ, M. H. et al. Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1161–1170, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. **Applied Catalysis A: General**, v. 129, n. 2, p. 157–165, 1995.

SEWU, D. D., BOAKYE, P., & WOO, S. H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 206–213, 2017.

SHANKAR V. et al. 2017. Evaluation of biochar-ultrafiltration membrane processes for humic acid removal under various hydrodynamic, pH, ionic strength, and pressure conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 610-618, 2017.

SILVA, A. C. O. **Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2017.

SILVA, E.C. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação Engenharia Química, 2015.

SILVA, S.M. et al. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Food Engineering**, v. 118, p. 341-349, 2013.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes—A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 21-31, 2015.

SOLANKI, K., SUBRAMANIAN, S., & BASU, S. Microbial fuel cells for azo dye treatment with electricity generation: A review. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 564–571, 2013.

SUN, Q. & YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on Modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535–1544, 2003.

SUPANCHAIYAMAT, N. et al. Lignin materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities. **Bioresource Technology**, 2018.

SYAFIUDDIN, A. et al. Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 59–70, 2018.

TAN, X. et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**, v. 227, p. 359–372, 2017.

TANG, J., ZHU, W., KOOKANA, R., KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 16, p. 653-659, 2013.

TSAI, W.T. & CHEN, H.R. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 1349–1356, 2013.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 16, n. 3, p. 245 – 252, 2011.

VENDRUSCOLO, C. C. **Utilização de resíduos da produção de farinha de trigo como material adsorvente dos corantes têxteis índigo carmim e azul de metileno**. Dissertação (mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais, 2017.

VENTURA-CAMARGO, B. de C. & MARIN-MORALES, M. A. Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. **Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)**, v. 2, n. 2, p. 85-103, 2013.

VICENTIN, B.M. **Estudo da adsorção de corante têxtil em fibras naturais de bucha vegetal (*Luffacylindrica*)**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

WANG, H. et al. Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 19, p. 11552–11564, 2014.

WAWRZKIEWICZ, M., BARTCZAK, P., & JESIONOWSKI, T. Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 754–764, 2017.

WEI, D. et al. Biochar-based functional materials in the purification of agricultural wastewater: Fabrication, application and future research needs. **Chemosphere**, v. 197, p. 165–180, 2018.

WEN, X. et al. Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes. **Bioresource Technology**, 2018.

WONG, S. et al. Adsorption of Anionic Dyes on Spent Tea Leaves Modified with Polyethyleneimine (PEI-STL). **Journal of Cleaner Production**, 2018.

WU, M. et al. Removal of silver nanoparticles by mussel-inspired Fe₃O₄@polydopamine core-shell microspheres and its use as efficient catalyst for methylene blue reduction. **Scientific Report**, v. 7, 42773, 2017.

XIONG, X. et al. A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 254–270, 2017.

YAGUB, M.T., SEN, T.K., ANG, H. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methyleneblue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267 – 5282, 2012.

YAGUB, M.T., SEN, T.K., ANG, M. Removal of cationic dye methylene blue (MB) fromaqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. **Environmental Earth Sciences**, v.71, p. 1507 – 1519, 2014.

YAKOUT, S.M. Monitoring the changes of chemical properties of rice straw–derivedbiochars modified by different oxidizing agents and their adsorptive performance for organics. **Bioremediation Journal**, v. 19, n. 2, p. 171-182, 2015.

ZAZYCKI, M. A. et al.New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57–65, 2018.

ZHANG, X. et al. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂–ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 257,p. 20-27, 2014.

ZHANG, X., CHEN, Z., & LIU, Y.**The Material Point Method: A Continuum-Based Particle Method for Extreme Loading Cases**. 1. Ed. Academic Press, 2016.