



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL

LARISSA LOPES ROLDI

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA BORRA
DE CAFÉ E DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE 2,4-D
EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Vitória

2018

LARISSA LOPES ROLDI

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA BORRA
DE CAFÉ E DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE 2,4-D
EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Edumar Ramos Cabral Coelho.

Vitória

2018

LARISSA LOPES ROLDI

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA BORRA
DE CAFÉ E DA CASCA DE CAFÉ NA REMOÇÃO DE 2,4-D
EM AMOSTRAS DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável na área de concentração Sustentabilidade, Ambiente e Sociedade e linha de pesquisa Saneamento Ambiental e Saúde Pública.

Aprovada em 16 de agosto de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof^a. Dra. Edumar Ramos Cabral Coelho
Orientadora - PPGES / CT / UFES



Prof. D.Sc. Renato Ribeiro Siman
Examinador Interno - PPGES / CT / UFES



Prof. Dr. Miguel Ângelo Schettino Junior
Examinador Externo - PPGFis / CCE / UFES

Eu guardei muitas coisas em minhas mãos, e perdi todas; mas todas que coloquei nas mãos de Deus, essas eu ainda possuo.

Martin Luther King

A Deus, quem gerou o querer em meu coração e realizou,
me trazendo por todo esse caminho.

A Ana Maria e Mauro Cesar, que me ensinaram para o
caminho da Vida.

RESUMO

A contaminação dos mananciais utilizados para abastecimento por compostos micro poluentes é uma dificuldade que os tratamentos de água convencionais não resolvem de maneira eficaz. O ácido 2,4-Diclorofenóxiacético (2,4-D) é um agrotóxico microcontaminante de mananciais, que possui alta toxicidade para o ecossistema aquático e para seres humanos, sendo necessária sua remoção desse ambiente. O método mais utilizado para a remoção desses compostos é a adsorção em carvão ativado, em que as moléculas da substância interagem com grupamentos presentes na superfície do carvão, de modo que, após filtração, o composto é removido do meio aquoso em que se encontrava. Na tentativa de se desenvolverem novos materiais para a remoção do 2,4-D por adsorção, a borra e a casca de café, *in natura* e carbonizadas, foram utilizadas em estudos de adsorção, por serem materiais grande disponibilidade em nosso país e que competiriam com o carvão ativado por terem um menor custo de obtenção. Este estudo avaliou as características superficiais desses materiais por análise de Área Superficial Específica (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Foram realizados estudos para se determinar o tempo de equilíbrio e a massa de adsorvente a ser utilizada, porém não foi possível determinar qualquer adsorção de 2,4-D utilizando a borra e a casca de café *in natura*. Assim, os estudos de adsorção variando-se a concentração inicial de 2,4-D e o pH da solução, foram conduzidos apenas para o carvão ativado (CA), para borra (BC) e casca (CC) de café carbonizadas. Às isotermas, geradas a partir dos estudos de adsorção, foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich, para a obtenção de parâmetros de descrição do processo de adsorção. No geral, BC apresentou maior adsorção em relação a CC, apresentando valores de $q_A \text{ MÁX}$ de 23,4 e 4,4 mg/g, respectivamente. Porém ambos tiveram desempenho inferior a CA ($q_A \text{ MÁX} = 94,0$ mg/g). Dentre os pH's estudados, pôde-se observar que em pH's ácidos, a remoção de 2,4-D foi maior para todos os adsorventes estudados.

Palavras-chave: 2,4-D. Borra de café. Casca de café. Adsorção.

ABSTRACT

Contamination of water resources for human supplying by micro pollutants is a difficulty that conventional water treatments do not solve effectively. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a micro-contaminant fouling pesticide that has high toxicity to the aquatic ecosystem and to humans, requiring its removal from this environment. The most widely used method for the removal of these compounds is adsorption on activated carbon, where the substance interacts with clusters present on the coal surface, so that, after filtration, the compound is removed. In the attempt to develop new materials for the adsorption of 2,4-D, Coffee grounds (CG) and Coffee husks (CH), *in natura* and carbonized, were used in adsorption studies, as they are highly available materials in Brazil and have lower cost of obtaining when compared to activated charcoal. This study evaluated the surface characteristics of these materials by Analysis of Specific Surface Area (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry (TG) and Point Zero Charge (PZC). Studies were carried out to set equilibrium time and the adsorbent mass to be used, but it was not possible to determine any adsorption of 2,4-D using CG and CH *in natura*. Thus, adsorption studies varying the initial 2,4-D concentration and the pH of the solution were conducted only for activated carbon AC and carbonized CG and CH. To the isotherms, generated from the adsorption study, the Langmuir and Freundlich models were applied to obtain parameters of the adsorption process. In general, carbonized CG presented higher adsorption in relation to carbonized CH, presenting $q_A \text{ MÁX}$ values of 23.4 and 4.4 mg/g, respectively. However, both had lower performance than AC ($q_A \text{ MÁX} = 94.0 \text{ mg/g}$). Among the studied pH, it was observed that in acid pH's, 2,4-D removal was higher for all studied adsorbents.

Keywords: 2,4-D. Coffee grounds. Coffee husks. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fórmula estrutural do Ácido 2,4-diclorofenóxiacético..... | 19 |
| Figura 2 – Formas de isotermas de adsorção. Em que: abcissa = concentração de equilíbrio do adsorvato; ordenada = concentração de equilíbrio da fase adsorvente.. | 24 |
| Figura 3 – Fluxograma representativo da metodologia realizada neste trabalho..... | 31 |
| Figura 4 – Carvão ativado comercial, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x..... | 39 |
| Figura 5 – Borra de café <i>in natura</i> , aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x..... | 39 |
| Figura 6 – Borra de café carbonizada, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 3000x..... | 39 |
| Figura 7 – Casca de café <i>in natura</i> , aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x..... | 40 |
| Figura 8 – Casca de café carbonizada, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 3000x..... | 40 |
| Figura 9 – Carvão ativado comercial com aumentos de (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x..... | 40 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1 – pH _{PCZ} do carvão ativado..... | 41 |
| Gráfico 2 – pH _{PCZ} da casca de café <i>in natura</i> | 42 |
| Gráfico 3 – pH _{PCZ} da borra de café <i>in natura</i> | 42 |
| Gráfico 4 – pH _{PCZ} da casca de café carbonizada..... | 43 |
| Gráfico 5 – pH _{PCZ} da borra de café carbonizada..... | 43 |
| Gráfico 6 – Termograma do carvão ativado comercial, borra de café e casca de café carbonizadas, comparados..... | 44 |
| Gráfico 7 – Termograma da casca de café e da borra de café <i>in natura</i> , em atmosfera inerte, comparadas..... | 45 |
| Gráfico 8 – Termograma da casca de café e da borra de café <i>in natura</i> , em atmosfera oxidante, comparadas..... | 45 |
| Gráfico 9 – Isoterma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em carvão ativado comercial nos pH's 3, 7 e 10..... | 50 |
| Gráfico 10 - Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em carvão ativado comercial nos pH's 3, 7 e 10..... | 51 |
| Gráfico 11 – Isoterma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em borra de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10..... | 51 |
| Gráfico 12 – Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em borra de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10..... | 52 |
| Gráfico 13 – Isoterma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em casca de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10..... | 52 |
| Gráfico 14 - Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em casca de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10..... | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Teor de umidade e teor de cinzas dos materiais estudados..... | 47 |
| Tabela 2 – Área superficial específica das matrizes adsorventes estudadas..... | 48 |
| Tabela 3 – Constantes de adsorção, coeficientes de determinação e capacidade máxima adsorvida (q_A , MÁX) e (QM) obtidas a partir da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para carvão ativado, borra e casca de café nos diferentes pH's estudados..... | 54 |
| Tabela 4 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e q_A , MÁX de Freundlich para 100 mg de CA, nos diferentes pH's estudados..... | 56 |
| Tabela 5 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e q_A , MÁX de Freundlich, para 100 mg borra de café, nos diferentes pH's estudados..... | 56 |
| Tabela 6 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e q_A , MÁX de Freundlich, para 100 mg de CC, nos diferentes pH's estudados..... | 57 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 3.1 AGROTÓXICOS E O IMPACTO AMBIENTAL..... | 15 |
| 3.1.1 O Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) | 18 |
| 3.1.2 Toxicidade e legislação | 19 |
| 3.1.3 Tratamentos utilizados para a remoção de 2,4-D | 21 |
| 3.2 ADSORÇÃO | 22 |
| 3.2.1 Equilíbrio de adsorção | 23 |
| 3.2.2 Fatores que influenciam a adsorção | 26 |
| 3.3 O CAFÉ E SEU POTENCIAL COMO ADSORVENTE | 28 |
| 3.3.1 Borra de café..... | 28 |
| 3.3.2 Casca de café..... | 30 |
| 4. METODOLOGIA..... | 31 |
| 4.1 MATÉRIA PRIMA | 32 |
| 4.1.1 Tratamento prévio | 32 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES ADSORVENTES | 33 |
| 4.2.1 Área superficial específica..... | 33 |
| 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 33 |
| 4.2.3 Ponto de carga zero (PCZ) | 33 |
| 4.2.4 Termogravimetria (TG) | 34 |
| 4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: ISOTERMAS | 34 |
| 4.3.1 Testes preliminares: tempo de equilíbrio e variação da massa de adsorvente | 35 |
| 4.3.2 Estudos de adsorção: variação da concentração de 2,4-D e pH iniciais para as matrizes carbonizadas | 37 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES ADSORVENTES..... | 39 |
| 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 39 |
| 5.1.2 Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) | 41 |
| 5.1.3 Termogravimetria (TG) | 44 |
| 5.1.4 Área superficial específica (BET) | 48 |
| 5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO | 49 |
| 5.2.1 Tempo de equilíbrio e variação da massa de adsorvente | 49 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2.2 | Varição da concentração de 2,4-D e pH iniciais para as matrizes carbonizadas e carvão ativado comercial e isothermas de Freundlich e Langmuir | 50 |
| 6. | CONCLUSÃO | 59 |
| 7. | RECOMENDAÇÕES | 61 |
| | REFERÊNCIAS | 62 |
| | APÊNDICE A – VALORES DE CONCENTRAÇÃO FINAL DE 2,4 –D OBTIDOS PARA CADA CONDIÇÃO PRELIMINAR ESTUDADA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO | 71 |
| | APÊNDICE B – DADOS BRUTOS DE ISOTERMAS OBTIDAS PARA ADSORÇÃO DE 2,4-D EM CARVÃO ATIVADO, BORRA E CASCA DE CAFÉ | 73 |

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo e, dentre os estados brasileiros, o Espírito Santo ocupa o sétimo lugar em consumo desses produtos. (BRASIL, 2017). Dentre os agrotóxicos empregados na agricultura do país, o Ácido 2,4-Diclorofenóxiacético (2,4-D) se destaca por ser o segundo mais consumido, representando mais de 50.000 toneladas de ingrediente ativo vendido em todo o Brasil no ano de 2016.

Segundo a Organização Mundial da Saúde, existem estudos suficientes que associam a exposição ao 2,4-D a, pelo menos, dois tipos de câncer. Em contrapartida, A Junta da Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas defende que não há estudos que comprovem a associação direta do 2,4-D a um potencial carcinogênico. Os principais argumentos são que esse potencial estaria associado a uma classe mais ampla de compostos, não necessariamente ao 2,4-D, e que seus sais não possuem potencial genotóxico e, por isso, a forma ácida também não possui (WHO, 2011). Contudo, não se pode ignorar a relação existente entre a exposição ao 2,4-D e a incidência de doenças, a exemplo de alguns tipos de câncer (ISLAM, 2018). No cenário nacional, o parâmetro a ser seguido está disposto na Portaria MS nº 2914/11, do Ministério da Saúde, sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, em que o limite máximo para presença de 2,4-D, somado a 2,4,5-T, é de 30 µg/L (BRASIL, 2011).

Segundo Sens et al. (2009), vários tratamentos químicos, físicos e biológicos podem ser utilizados para a remoção de agrotóxicos em tratamentos de água. Alguns deles são a oxidação química, a fotodegradação, a combinação de ozônio com radiação UV, a degradação pelo reagente de Fenton, a degradação biológica, a coagulação e a adsorção em carvão ativado. Dentre estes, a adsorção em carvão ativado é a tecnologia mais utilizada, inclusive para a remoção de outros contaminantes químicos que oferecem risco à saúde, e também pela fácil aplicabilidade e baixo custo que oferece ao processo. Algumas estações de tratamento utilizam o carvão ativado de forma contínua, outras utilizam apenas em casos de acidentes ambientais ou no caso de algum contaminante que é sazonalmente detectado na água bruta.

O estudo e a aplicação de adsorventes de baixo custo como alternativas ao carvão ativado comercial em tratamentos de águas têm se mostrado vantajosos, não só pelo

ponto de vista financeiro, mas pela fácil disponibilidade para obtenção desses recursos. Podem ser aplicados em larga escala para a remoção de diferentes tipos de contaminantes, se tornando de grande importância para a escala industrial de tratamento de águas (ALI, 2012; ASIM, 2012; KHAN, 2012).

Alguns desses estudos trazem a utilização da casca e da borra de café sendo aplicadas na remoção de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas por processo de adsorção desses componentes à estrutura superficial dos resíduos em questão, papel realizado pelo carvão ativado nos tratamentos de água convencionais (SENS, 2009).

O Brasil é o maior produtor mundial de café detendo cerca de 30% do mercado internacional. É também o segundo maior consumidor do produto, ficando atrás dos Estados Unidos, apenas (ABIC, 2017). Semelhantemente, o Brasil também é o maior produtor e exportador de café solúvel do mundo, tendo potencial de produção de 125 mil toneladas por ano (ABICS, 2017). Diante da grande quantidade de grãos de café beneficiados e de café solúvel produzido, tem-se, também, a geração de grandes quantidades de resíduos advindos desses processos, principalmente a casca do café e a borra do café, respectivamente. Sendo assim, torna-se relevante a busca por uma destinação mais adequada e/ou reaproveitamento desses resíduos.

Com base nas afirmativas supracitadas, o presente trabalho traz um estudo do processo de adsorção do 2,4-D utilizando a borra e a casca de café, bem como a caracterização desses materiais, no intuito de oferecer uma possível alternativa economicamente mais favorável e mais eficaz para a remoção de resíduos agrotóxicos da água, visando a redução de gastos com o processo de tratamento de água para o consumo humano e criando uma alternativa para a destinação de um resíduo gerado em larga escala em nosso país.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é avaliar borra e casca de café como adsorventes alternativos, oriundos de resíduos agrícolas, domésticos e industriais, quanto à capacidade de remoção de agrotóxicos contaminantes de águas destinadas ao consumo humano, comparando-os ao carvão ativado utilizado no tratamento convencional.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar coleta e tratamento das matrizes adsorventes a serem utilizadas;
- Realizar a caracterização do material adsorvente selecionado para estudo pelos métodos de: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG), Isoterma de BET (BET) e Ponto de Carga Zero (PCZ);
- Realizar estudos de adsorção para construir isotermas utilizando as diferentes matrizes estudadas e variar concentração do agrotóxico e pH;
- Aplicar os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich nas isotermas geradas e definir o que melhor descreve o processo estudado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 AGROTÓXICOS E O IMPACTO AMBIENTAL

A presença de contaminantes orgânicos sintéticos em fontes de águas superficiais e subterrâneas tem se configurado como um dos principais problemas ambientais da atualidade. A proximidade dos corpos hídricos a áreas de prática agrícola é fator principal de contribuição para que grandes quantidades de compostos orgânicos sejam dispersadas nos meios aquáticos pela ação de fatores naturais, como infiltração e escoamento superficial (BUENO, 2013).

Segundo a Lei nº 7082, de 11 de julho de 1989, agrotóxicos são:

“[...] os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento;”

Segundo Musbah et al. (2013), menos de 0,3% do agrotóxico aplicado nas lavouras realmente atinge seu objetivo. O restante termina por se dispersar no ambiente através do solo, do ar e da água. O transporte rápido de agrotóxicos por escoamento superficial, fluxo lateral subterrâneo e lixiviação por vias preferenciais no solo, bem como as perdas diretas por pulverização e derramamento são as principais contribuições de perda de agrotóxicos para as águas superficiais de terrenos inclinados e terras cultivadas ao redor. O estudo de Tang et al. (2012) já aponta que o rápido transporte de agrotóxicos para as águas superficiais poderia ser reduzido com a implementação de práticas simples, como a construção de tampões vegetais e barreiras a um baixo custo relativo.

A introdução desses agentes químicos na prática agrícola tem contribuído sobremaneira para o desequilíbrio ambiental afetando, não só as culturas, mas todo o ecossistema envolvido nas áreas em que são utilizados e ao redor. Esses compostos são principalmente responsáveis pela poluição dos recursos hídricos e esse efeito é potencializado, uma vez que sua utilização é, geralmente, feita de forma indiscriminada. Uma vez que esses mesmos corpos hídricos superficiais são utilizados

como fonte de água para consumo, surge a preocupação de que a contaminação pelos agrotóxicos possa oferecer risco tanto para o meio ambiente aquático, quanto para os demais animais e seres humanos. Torna-se, então, imprescindível a remoção eficaz de resíduos desses compostos no processo de tratamento da água destinada ao abastecimento e consumo humano, para que atendam aos padrões de potabilidade estabelecidos na legislação (BUENO, 2013).

A utilização extensiva de agrotóxicos começou no Brasil a partir do ano de 1950, com a Revolução Verde, mudando completamente o processo tradicional agrícola visando aumentar a produtividade controlando as doenças que acometiam as plantações. Hoje o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos no mundo. O controle e registro dos agrotóxicos é feito pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, atendendo as diretrizes e exigências dos ministérios da Saúde e do Meio Ambiente, sendo que o principal referencial legal no processo de registro dos agrotóxicos em território nacional é a Lei nº 7802/89, regulamentada pelo Decreto nº 4074/02. Dentre as principais formas pelas quais os agrotóxicos chegam aos corpos d'água estão a lavagem das folhas tratadas pelas chuvas, a lixiviação e a erosão, causadas pelos ventos e água das chuvas, que promovem essas formas de transporte dos compostos. Mas seja qual for o caminho do agrotóxico através do ambiente, o homem é seu potencial receptor. Há que se levar em consideração, ainda, o comportamento de cada agrotóxico no meio, uma vez que pode sofrer transformações físicas, químicas e biológicas. Em alguns casos os subprodutos gerados nessas transformações podem ter características completamente distintas dos compostos originais, gerando problemas ambientais e à saúde. Isso torna complexa a avaliação do comportamento de um agrotóxico, depois de aplicado (BRASIL, 2017c).

Quando os agrotóxicos começaram a entrar no mercado, eram compostos estáticos, com baixa solubilidade e grande poder de adesão ao solo. Com o passar do tempo, as características gerais desses compostos mudaram, passando a serem mais solúveis em água, mais voláteis e com baixa capacidade de adesão ao solo. A mudança dessas características veio acompanhada do aumento da toxicidade, persistência e eficiência no combate de pragas, conjuntamente aumentando o potencial de risco à saúde humana e ao meio ambiente. Como a utilização de agrotóxicos vem aumentando ao longo dos anos, há uma crescente preocupação entre os profissionais da saúde pública no que diz respeito à contaminação dos

sistemas hídricos, que indiretamente são fontes de contato do ser humano com esses compostos. Os agrotóxicos são desenvolvidos para elevar a produtividade agrícola, visando alvos específicos, determinados tipos de plantas, insetos e fungos. Mas, embora essa função seja bem direcionada, suas características químicas podem causar danos para além dos alvos originais (VEIGA, 2006).

De acordo com Oliveira (2010), microcontaminantes orgânicos, como os agrotóxicos, são difíceis de se quantificar em mananciais devido às baixas concentrações em que se apresentam nesse ambiente. Além disso, o comportamento dessas substâncias em relação à adsorção, degradação e bioacumulação ainda não é tão bem conhecido, de modo que, dependendo do nível de contaminação dos mananciais utilizados para abastecimento, o tratamento convencional realizado nas estações de tratamento é insuficiente para que haja a remoção desses microcontaminantes, gerando um risco para a saúde da população. Em contrapartida, Cassal (2014) diz que quando os agrotóxicos são utilizados de forma correta, oferecem pouco impacto adverso ao ambiente. Porém, se forem utilizados sem discriminação, manipulados da forma errada, aplicados na quantidade errada, estocados ou dispostos da forma errada, não só o ambiente está em risco, mas a saúde de quem manipula diretamente e indiretamente esses compostos.

Segundo o Ibama (2017), só no ano de 2016 foram vendidas 322.775,10 toneladas de herbicidas no Brasil, que corresponde a 58,54% do total de agrotóxicos comercializados. De acordo com os dados para esse ano, o 2,4-D ocupa o segundo lugar no ranking de vendas, chegando a 53.374,41 toneladas de ingrediente ativo vendido em todo o Brasil e o estado do Espírito Santo é responsável por 382,53 toneladas desse total (IBAMA, 2017).

Os agrotóxicos se tornam preocupação da saúde pública e um problema ambiental a partir do momento em que são utilizados indiscriminadamente, continuamente e de forma inadequada. No que tange a saúde humana, o contato direto ou indireto causa efeitos que variam de acordo com a toxicidade, princípio ativo, tempo de exposição e via de exposição (BRASIL, 2017a).

Essa utilização contínua, indiscriminada e que é extensa no setor agrícola brasileiro permite inferir que a maior parte da população está exposta, seja em maior ou menor grau, e por diferentes e diversas rotas e vias de exposição (BRASIL, 2017b).

Levando-se em consideração que os mananciais de superfície são os principais recursos para abastecimento de água e consumo humano, torna-se de grande importância a remoção desses compostos orgânicos que, geralmente, não são removidos pelos tratamentos de água convencionais. A preocupação com os efeitos que esses contaminantes têm potencial de exercer sobre a saúde humana impulsiona a busca por soluções viáveis para que sejam removidos durante o tratamento (REIS, 2015).

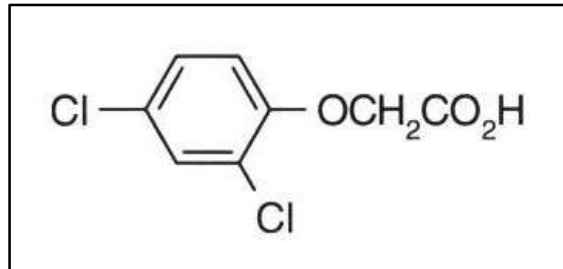
3.1.1 O Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)

O 2,4-D é um agrotóxico, da classe dos herbicidas, e é um dos mais utilizados no mundo, sendo sua principal apresentação na forma de ácido (Figura 1). Pode formar sais solúveis com metais alcalinos e aminas e seu principal produto de degradação é o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). Segundo a Organização Mundial da Saúde (2011), sobre sua utilização, o 2,4-D é um herbicida sistêmico empregado no controle pós emergência de ervas de folhas largas anuais e perenes em culturas de cereais, gramados, pastagens, florestas e áreas próximas a corpos hídricos. Também é utilizado para controle de ervas aquáticas de folhas largas. Segundo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o 2,4-D é um herbicida para aplicação em pré e pós emergência das plantas infestantes em culturas de arroz, aveia, cana-de-açúcar, milho, dentre outras. Além disso, pode ser empregado para uso não agrícola, em capinas químicas nas áreas não agrícolas, não florestais e não urbanas. Está enquadrado na Classe I na classificação toxicológica, referentes a produtos extremamente tóxicos. O 2,4-D, enquanto ácido, possui pKa igual a 2,73, sendo, portanto, considerado um ácido forte, ou seja, que se dissocia facilmente em meio aquoso. O 2,4-D também é encontrado e comercializado nas formas de sal 2,4-D-dimetilamina, 2,4-D-trietanolamina, 2,4-D triisopropanolamina e éster 2,4-D butílico. A estrutura química da forma ácida do 2,4-D está representada na Figura 1 (ANVISA, 2012).

A maior parte de 2,4-D que entra em contato com o solo é lixiviada, caracterizando um perfil de baixa adsorção em solo. Diante desse perfil, no entanto, é gerado um problema relacionado à porcentagem lixiviada, cuja destinação final são os corpos

hídricos mais próximos do local de aplicação do herbicida. Enquanto no solo o tempo de meia-vida do 2,4-D é de 6 a 8 dias, na água esse período pode chegar a 4 semanas.

Figura 1 – Fórmula estrutural do Ácido 2,4-diclorofenóxiacético



Fonte: Amarante Júnior et al. (2003).

Por sua vez, o 2,4-DCP pode ser utilizado como inseticida conservante de madeira e em diversos processos na síntese orgânica, inclusive para a produção de 2,4-D (PINTO, 2002; AMARANTE JÚNIOR et al., 2003).

3.1.2 Toxicidade e legislação

A legislação brasileira segue o valor limite recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), como descrito na Portaria MS nº 2914/11, do Ministério da Saúde, sobre o padrão de potabilidade da água para consumo humano, em que o valor limite para presença de 2,4-D, somado a 2,4,5-T, é de 30 µg/L (BRASIL, 2011). Para título de comparação em relação ao padrão de potabilidade, há a legislação europeia (EC – *European Commission*), que prevê um limite máximo de para a classe de agrotóxicos. Dessa forma, o limite individual para qualquer pesticida é de 0,1 µg/L e o limite para a soma de todos os agrotóxicos presentes deve ser de 0,5 µg/L (EC, 1998). Paralelamente, há os limites para presença de 2,4-D das legislações americana (*United States Environmental Protection – USEPA*), de 70 µg/L; da legislação canadense (*Health Canada - HC*), de 0,1 µg/L, como a europeia; e a legislação australiana (*Australian Water Association - AWA*), de 30 µg/L (USEPA, 2011; HC, 2017; AWA, 2011).

Em relação a corpos hídricos, a resolução CONAMA nº 357/2005, do Ministério do Meio Ambiente, estabelece um limite de 4 µg/L de 2,4-D, para mananciais de classe 1 e 2, que são águas destinadas para consumo humano após tratamento.

Segundo a OMS, estudos epidemiológicos sugerem associação do desenvolvimento de dois tipos de câncer à exposição ao 2,4-D: o sarcoma de tecido mole e o linfoma não-Hodgkin. Porém, há controvérsias entre estudos e alguns autores defendem que o risco não estaria associado ao 2,4-D especificamente, mas à classe dos herbicidas “clorofenóxi”. A Junta da Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas defende ainda que os estudos epidemiológicos disponíveis não são suficientes para avaliar o potencial carcinogênico do 2,4-D. Além disso, concluiu que os sais e ésteres do 2,4-D não são genotóxicos e que a toxicidade da forma ácida é comparável à dos sais e ésteres (WHO, 2011).

O estudo de revisão de Islam, et al. (2018) levanta a problemática da dificuldade em se investigar e determinar impactos diretos da exposição ao 2,4-D para o meio ambiente e para a saúde humana, diante das abordagens tradicionais mais utilizadas. Porém, mediante análise meta de dados, não se pode ignorar a relação entre a incidência de algumas doenças e a exposição ao 2,4-D. Há, ainda, evidências de que alguns indivíduos, dentro de uma população, têm um fator genético inerente de suscetibilidade a doenças e toxicidade ligadas a 2,4-D, de modo que são mais afetados à exposição do herbicida do que os demais indivíduos. No entanto, são necessários estudos de efeitos de exposição a baixas concentrações de 2,4-D a longo prazo, bem como de sua interação com outras substâncias químicas, hoje presentes nos ecossistemas devido à ação antrópica.

Rodea-Palomares et al. (2015) ressaltam também a importância de se estudar a toxicidade do 2,4-D a partir das formulações comerciais, porque os surfactantes e demais adjuvantes presentes nessas formulações podem alterar o potencial de toxicidade do herbicida. O estudo de Ismail, Prayitno e Tayeb (2015) fala, ainda, sobre o manuseio de pesticidas e limpeza de equipamentos utilizados no *spraying*, bem como a disposição final dos recipientes e a importância desses fatores na redução da poluição ambiental. Ele conclui que a identificação das potenciais vias de entrada do herbicida no ambiente, bem como a otimização de boas práticas na aplicação, são vitais para minimizar a contaminação do ambiente e a exposição do trabalhador.

3.1.3 Tratamentos utilizados para a remoção de 2,4-D

O tipo de tecnologia a ser utilizada para cada sistema de tratamento de água irá depender de fatores como: natureza do poluente, sua concentração, volume de água a ser tratado e toxicidade desse contaminante. Os métodos para remoção podem ser físicos, químicos ou biológicos e podem ser empregados de forma associada ou individual. Os principais são: oxidação química, fotodegradação, combinação de ozônio com radiação UV, degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, coagulação e adsorção em carvão ativado (SENS, 2009).

O Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB 5, 2009), através de sua parceria com a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), na figura do Laboratório de Águas de Abastecimento, estudou, em escala laboratorial e em instalação piloto, a remoção de 2,4-D utilizando o tratamento convencional, mais encontrado nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) do país, associando-o à pré-oxidação e adsorção em coluna de carvão ativado granular (CAG). Inicialmente, foram realizados ensaios para verificar a eficiência do tratamento convencional, sem associações, na remoção do 2,4-D, considerando as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Os resultados obtidos concordaram com a conclusão do estudo de Lambert e Graham (1995) sobre a limitação desse tipo de tratamento para tal finalidade. Além da avaliação do tratamento convencional, esse estudo do PROSAB 5 também avaliou a remoção de 2,4-D considerando o tratamento convencional em conjunto com uma etapa de adsorção em coluna de CAG e, em outra etapa, o tratamento convencional associado à pré-oxidação e à etapa de adsorção em coluna de CAG. Os resultados obtidos demonstraram que o tratamento convencional por si só foi pouco eficiente na remoção de 2,4-D das amostras de água analisadas, chegando num valor máximo de 17% de remoção. A avaliação da pré-oxidação, seguida por adsorção em coluna de CAG gerou duas informações importantes: de que a etapa de pré-oxidação com cloro ativo pouco influencia na remoção de 2,4-D (8%) e que a etapa de adsorção em coluna de CAG é eficaz e recomendável para a remoção do residual desse herbicida, presente em água; corroborando com os resultados obtidos pela avaliação da remoção após tratamento convencional associado à adsorção em coluna de CAG, cujo potencial de remoção se mostrou superior a 80% (SENS, 2009).

Apesar de os tratamentos convencionais de água serem capazes de remover em peso grande parte dos compostos hidrofóbicos, voláteis e biodegradáveis, a maior parte dos micropoluentes permanece sem ser removida. Sendo assim, várias estratégias para redução de contaminantes, como redução da fonte geradora, otimização das plantas de tratamento ou implementação de tratamento terciário, são avaliadas pela comunidade científica e pela engenharia de tratamento de água. Dentre esses, a implementação de tratamentos avançados dedicados à eliminação de micropoluentes representa uma solução relevante. Em particular, a adsorção em carvão ativado é eficiente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, em meios aquosos e gasosos (DERYLO-MARCZEWSKA, 2008), adaptável a qualquer tipo de planta de tratamento de custo relativamente baixo, além do fato de que não gera produtos de oxidação. A dose de carvão ativado e o tempo de contato têm uma grande influência na adsorção (MAILLER et al., 2016).

3.2 ADSORÇÃO

Segundo Dabrowski (2001), o fenômeno da adsorção é caracterizado por ocorrer no ambiente de interface, quando moléculas se acumulam na camada interfacial num sistema de duas fases. A mudança na concentração de uma substância na interface quando comparada à concentração nas fases vizinhas é referida como adsorção. Os sistemas são diferenciados de acordo com os tipos de fase em contato, sendo chamados de líquido-gás, líquido-líquido, sólido-líquido e sólido-gás. Esse fenômeno pode ser resultado de interações intermoleculares, sendo chamada de adsorção física, ou pode ter caráter de reação química, sendo chamada de adsorção química. Levando-se em consideração as interações intermoleculares e iônicas, a adsorção física foi explorada neste trabalho que, por regra, é um processo reversível que ocorre a temperaturas mais baixas ou próximas da temperatura crítica da substância adsorvida.

Os adsorventes sólidos de maior aplicabilidade industrial são os que possuem mais complexa estrutura porosa cujas superfícies possuem poros e tamanhos e formas diferentes. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica os poros de acordo com seus diâmetros. Microporos são os poros de até 2 nm de diâmetro, mesoporos estão entre 2 e 50 nm. enquanto os macroporos são os que

possuem diâmetro maior que 50 nm. O material com melhor potencial para ser utilizado como adsorvente é o que possui mais meso e microporos, uma vez que os macroporos possuem pequena área de superfície específica, não apresentando grandes diferenças de uma superfície plana. A área superficial específica, geralmente expressa em m^2/g , calcula a área da superfície do material por unidade de adsorvente, levando em conta a área interna dos poros presentes nessa superfície. Como a distribuição de poros está diretamente relacionada a essa propriedade, quanto maior a área superficial específica do material, maior a quantidade de microporos que ele possui. Tanto a área superficial específica quanto a distribuição de poros podem ser obtidas pelo modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, mais conhecido como modelo de BET, que se baseia na adsorção de gases pelo material adsorvente, sob determinadas condições de temperatura e pressão (IUPAC, 1984; IUPAC, 1997; MWH, 2005).

As capacidades de adsorção de cada matriz, em função do equilíbrio da reação, podem ser avaliadas de acordo com a equação (1).

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

Em que, C_e e C_i correspondem às concentrações iniciais e no tempo de equilíbrio do agrotóxico na solução ($mg.L^{-1}$), respectivamente; q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo de equilíbrio; V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g) (ALVES, 2012).

3.2.1 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é estudado através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a afinidade de um adsorvato por um adsorvente, num equilíbrio, a uma temperatura constante (MWH, 2005). Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), definir a isoterma que descreve um sistema é a melhor maneira de se identificar o potencial de um tipo de adsorvente para a remoção de determinado composto.

O equilíbrio de adsorção pode ser representado pela equação (2), a seguir.



Em que:

A: substância adsorvida (adsorvato);

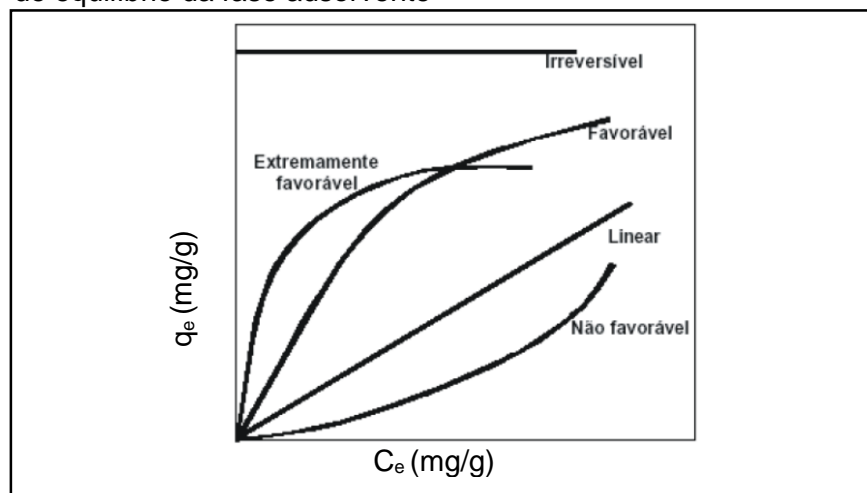
B: adsorvente;

AB: composto adsorvido.

Diversos tipos de forças atuam nesse processo para que um composto permaneça adsorvido na superfície do adsorvente, quais sejam: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. Quando processo de adsorção é do tipo reversível, as moléculas continuam se acumulando na superfície do adsorvente até que se igualem as velocidades de reação nos dois sentidos, significando que o sistema chegou ao seu equilíbrio, em que não ocorre qualquer remoção adicional do composto estudado.

Para estudar a quantidade de substância que pode ser retida na superfície de um material, são utilizados os dados obtidos a partir de experimentos de adsorção, em temperatura constante, para a criação de gráficos cujas curvas de tendência dizem sobre o comportamento do processo de adsorção, que são as isotermas de adsorção. As curvas de isotermas possuem diferentes formatos, que dizem sobre esse comportamento, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Formas de isotermas de adsorção. Em que: abcissa = concentração de equilíbrio do adsorvato; ordenada = concentração de equilíbrio da fase adsorvente



Fonte: McCabe, Smith E Harriott (1993).

Os modelos matemáticos mais utilizados, na descrição da relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, são o de Freundlich e o de Langmuir, descritos pelas equações (3) e (4), respectivamente.

$$q_e = K_{ad} C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg do adsorvato por g do adsorvente ou mol do adsorvato por g do adsorvente);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L);

K_{ad} , n : coeficientes a serem determinados empiricamente;

b , q_{max} : coeficientes a serem determinados experimentalmente.

O modelo de Langmuir descreve a formação de uma monocamada sobre o adsorvente, baseando-se nas premissas de que todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção e apenas uma molécula pode ocupar cada sítio, e que não há interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Esse modelo assume que a superfície do adsorvente é plana e homogênea, e desconsidera interações laterais entre moléculas adsorvidas. (BANSAL; GOYAL, 2005)

A partir da isoterma de Langmuir pode-se extrair uma constante denominada fator de separação R_L , cujo valor é capaz de indicar se o tipo de isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$), e pode ser calculado pela equação (5) (SALMAN; HAMMED, 2010).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

Já o modelo de Freundlich é utilizado para descrever processos de adsorção em que a superfície do adsorvente é altamente heterogênea e apresenta melhor os dados experimentais de equilíbrio de adsorção quando são estudadas soluções

concentradas. Esse modelo assume a formação de multicamadas de adsorção e que diferentes sítios possuem diferentes energias de adsorção, podendo, cada um, comportar mais de uma molécula (RAMALHO, 1993; FONSECA, 2013).

Nesse modelo, o valor de n na equação informa sobre a característica da isoterma de ser favorável ou não. Nesse caso, valores de n entre 1 e 10 indicam condições favoráveis para o processo de adsorção (FONSECA, 2013).

3.2.2 Fatores que influenciam a adsorção

Os fatores que influenciam a adsorção estão relacionados, basicamente com a natureza do adsorvente, com a natureza do adsorvato, e com as condições em que se dá o processo (SALAME; BANDOSZ, 2003). Segundo Di Bernardo (2005), os fatores relacionados ao adsorvente seriam: superfície específica, tamanho e estrutura dos poros e reatividade dos diferentes componentes do material. Já as características relativas ao adsorvato seriam: tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas, além de sua polaridade. Já as características relacionadas às condições do processo seriam: tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, condutividade, pH, temperatura, turbidez e metais dissolvidos. Salame e Bandosz (2003) acrescentam que, como fator relacionado ao adsorvente, a hidrofobicidade do material também exerce importante influência sobre a adsorção. Também ressaltam a influência da presença de outras espécies químicas no meio, que podem oferecer competição pelo sítio de interação no adsorvente. Ainda, Qada, Allen e Walker (2006), concluíram e ressaltaram a importância do pH do meio, como um fator de grande influência no processo de adsorção.

Liang, Chi e Yang (2018) foram além em seu estudo em que analisaram o perfil de adsorção de moléculas como hidrogênio, metanol e dióxido de carbono em carvão ativado, por simulação molecular. Seus resultados mostram que a capacidade de adsorção de moléculas polares aumenta com o aumento do número de grupos funcionais de superfície no carvão ativado. Assim também, a morfologia de superfície influencia significativamente na adsorção de moléculas (GUO et al., 2018).

O estudo de Derylo-Marczewska et al. (2008) mostrou que, em alguns casos, o aumento na adsorção está correlacionado com a diminuição dos grupamentos ácidos

presentes na superfície do adsorvente. Da mesma forma, a diferença na quantidade adsorvida pode ser resultado apenas da hidrofobicidade do adsorvato, determinada por sua solubilidade. Reforçando, assim, o fato de que o mecanismo de adsorção também é influenciado pelas propriedades do soluto, quais sejam, tamanho molecular, solubilidade, habilidade de dissociação e características físico-químicas.

Da mesma forma, algumas características do material adsorvente influenciam diretamente no equilíbrio de adsorção e é importante que sejam conhecidas. O pH inicial da solução influencia no aumento ou diminuição da capacidade de adsorção da matriz e está diretamente relacionado ao ponto de carga zero (PCZ), que é o pH em que o balanço de cargas superficiais do adsorvente é igual a zero. Se o pH do meio estiver acima do pHPCZ, o adsorvente se comportará como uma superfície negativa, atraindo solutos catiônicos e, se estiver abaixo do pHPCZ, o adsorvente se comportará como uma superfície positiva, atraindo solutos aniônicos (CASTILLA, 2004; QADA et al., 2006).

Outras características do adsorvente, como teor de umidade, teor de cinzas, teor de compostos voláteis e teor de carbono fixo, podem ser determinadas pela técnica de Termogravimetria (TG). Essa técnica mapeia a decomposição térmica da amostra analisada de modo que, pelo decaimento da massa em função do aumento da temperatura é possível determinar a composição da amostra, expressa nos teores citados acima. O teor de umidade diz da característica hidrofílica do material adsorvente, que pode indicar a presença de grupamentos oxidados em sua superfície. A recomendação é que esse teor não ultrapasse 8% (AWWA, 2005). O teor de cinzas diz da pureza do material adsorvente, sendo que, quanto mais cinzas, mais impuro é o carvão. A recomendação, para adsorventes comerciais, é que esse teor seja menor que 15% (JAGUARIBE et al., 2005; PIZA, 2008).

Como citado anteriormente, a estrutura superficial (física e química) do adsorvente tem grande importância e influência sobre o processo de adsorção. Outra ferramenta que pode ser utilizada, para reconhecimento da superfície do material adsorvente e comparação entre diferentes matrizes, é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As fotomicrografias das superfícies dos materiais analisados possibilitam uma visão acurada da heterogeneidade estrutural da superfície dos mesmos.

3.3 O CAFÉ E SEU POTENCIAL COMO ADSORVENTE

A planta do café foi encontrada pela primeira vez há mais de mil anos e é originária da Etiópia, onde pode ser encontrada como parte da vegetação natural da região. Através do mercado árabe e dos viajantes que iam com frequência ao oriente médio, o café chegou ao continente europeu no século XIV, se espalhando rapidamente pelos países e, posteriormente, para suas colônias. Vindo da Guiana Francesa, o café chegou ao norte do Brasil em 1727. Logo se adaptou às condições climáticas favoráveis e passou a ser cultivado em solo brasileiro rapidamente se tornando parte importante na economia do país (ABIC, 2017).

Hoje, o Brasil se apresenta como maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do total produzido no mundo. As duas principais variedades cultivadas são a *Coffea arabica* (café arábica) e a *Coffea canephora* (café robusta, variação conillon). O café pode ser encontrado em mais de 80% das casas brasileiras, sendo o Brasil, o segundo maior consumidor de café no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos. A estimativa é que no ano de 2015 foram consumidas 20,5 milhões de sacas de café no Brasil (ABIC, 2017).

Para 2016, a estimativa de produção de café foi de 49,67 milhões de sacas de 60 kg do produto beneficiado, representando um aumento de 14,9% em relação à produtividade do ano anterior. Essa produção representa uma área total de cultivo do café estimada em 2,21 milhões de hectares, sendo os maiores produtores os estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo, respectivamente (EMBRAPA, 2016).

3.3.1 Borra de café

O café é a segunda bebida mais consumida no Brasil, só perde para a água (CECAFE, 2017). No ano de 2015 houve um aumento do consumo per capita, chegando a 4,90 kg.habitante⁻¹.ano⁻¹ de café torrado e moído, que equivale a 81 litros.habitante⁻¹.ano⁻¹.

A borra de café é um resíduo que é gerado pelo consumo doméstico e comercial do café, em que a bebida é obtida por extração a quente e coada, restando a borra de café ao final desse processo. Também é gerada como resíduo da indústria do café solúvel. Segundo a ABICS (2017), o café solúvel é produto resultante da desidratação

do extrato aquoso de café torrado e moído/granulado. A matéria-prima utilizada nesse processo são grãos de café das variedades *Coffea arábica* e *Coffea canephora* (conilon/robusta) e água. Da etapa de extração, na produção do café solúvel, é gerada a borra de café como produto residual. Cerca de 60% da matéria prima utilizada nesse processo é convertida em borra de café (ADANS, 1985).

Segundo Tokimoto (2005), são produzidas, no mundo, cerca de 6 milhões de toneladas de borra de café anualmente. A borra de café residual gerada pela indústria é geralmente utilizada em composições para ração animal e adubo, porém a maior parte é destinada à incineração na alimentação das caldeiras, para a geração de energia para a própria indústria. Através desse estudo, o autor demonstrou que a borra de café pode ser utilizada para remover chumbo, na forma iônica, em tratamentos de água para consumo humano. Esse processo de adsorção ocorre através das proteínas presentes nos grânulos da borra de café, assim provando que esse resíduo pode ser utilizado para fins mais nobres do que simplesmente a incineração.

Outros estudos têm trazido novas utilizações para a borra de café, obtida do consumo doméstico e comercial, como forma de avaliar e aplicar esse resíduo para diversas finalidades. Segundo Franca (2009), a borra de café apresenta grande potencial como adsorvente alternativo de baixo custo e fácil acesso para a remoção de tinturas catiônicas em processos de tratamento de água. Shen (2017) mostrou, em seu trabalho, que a borra de café é um eficiente adsorvente na remoção de tintas de Rodamina em soluções aquosas. De acordo com Azouaou (2010), a borra de café não tratada é uma alternativa de baixo custo, fácil e efetiva utilização para a remoção de íons Cádmio presentes em soluções aquosas. Kante (2012) concluiu que a borra do café pode ser usada como precursor para eficientes adsorventes em processos de dessulfurização. O trabalho de Plaza (2012) mostrou que a borra de café também pode ser utilizada como precursor para produção de carvão ativado, que mostrou ter melhor eficiência na adsorção de CO₂ quando comparado ao produto usualmente comercializado. Assim também, os resultados do estudo de Al-Zaben (2013) indicam que a borra de café apresenta um grande potencial como alternativa de adsorvente de baixo custo e fácil disponibilidade para a remoção do agrotóxico MPCA (Ácido cloro-2-metil fenóxi acético) em tratamentos de água.

3.3.2 Casca de café

A casca de café é o resíduo gerado a partir do beneficiamento dos grãos de café e a quantidade gerada durante esse processo obedece a uma proporcionalidade de 1:1 em relação à quantidade de grãos beneficiados (BADOCHA, 2003). Segundo a Embrapa (2001), a casca de café pode e tem sido utilizada na agricultura como fonte de matéria orgânica para a o plantio, condução do cafeeiro e recuperação de cafezais decadentes, bem como para o controle de ervas daninhas na plantação. Outra utilização muito comum das cascas do café é na alimentação animal, sendo um incremento na ração de ruminantes.

Orsini (2012) trouxe em seu estudo, que o poder calorífico da casca de café se mostra superior ao do bagaço de cana de açúcar, por exemplo, o que indica sua utilização também como combustível, não só para fornalhas no processo de secagem dos grãos de café, mas também para a geração de energia elétrica para pequenas comunidades onde esse resíduo é gerado em grande quantidade.

Outras utilizações da casca de café têm sido estudadas e desenvolvidas, como no trabalho de Gonçalves (2013), que mostra que a casca de café também pode ser utilizada como precursor de material carbonáceo catalisador em sistemas de catálise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos contaminantes em tratamentos de águas.

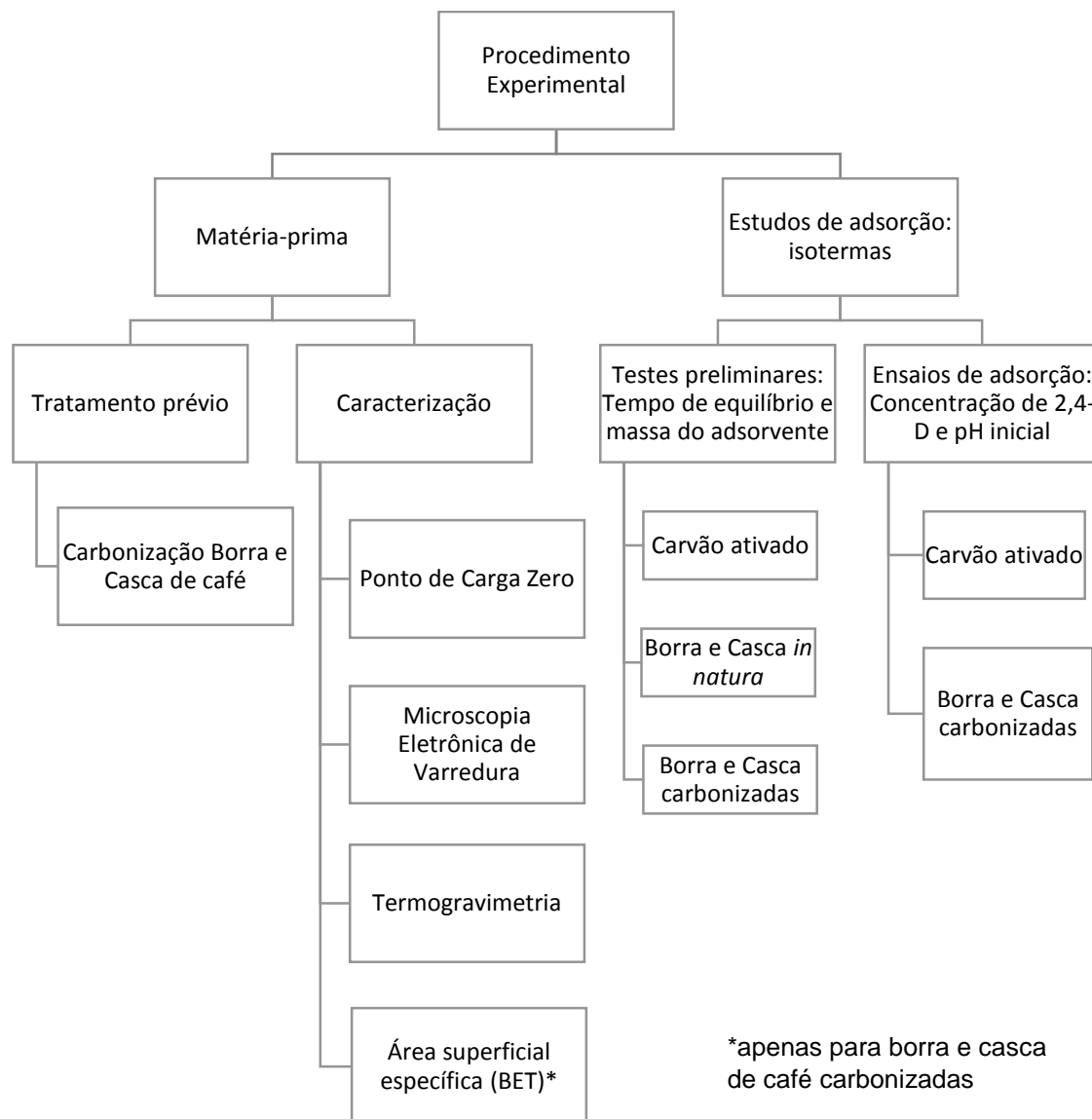
Aprofundando mais no estudo para utilização da casca de café como matriz adsorvente em tratamentos de água, alguns estudos apontam seu potencial promissor para aplicação nessa área. Um exemplo é o estudo de Carvalho et al. (2016), cujos resultados mostram que as cascas/palhas de café são eficazes na adsorção do azocorante vermelho Sudan III e o baixo custo de obtenção e preparo desse adsorvente alternativo justificam a substituição dos adsorventes disponíveis comercialmente para tratamento de águas por este.

Há, ainda, estudos que apontam a casca de café como potencial matriz de adsorção para óleos e graxas (NASCIMENTO et al., 2014), como candidato a substituir adsorventes utilizados na remoção de metais pesados em tratamento de águas residuárias provenientes de processos industriais (OLIVEIRA, 2008a), e como adsorventes de baixo custo e fácil acesso para a remoção de tinturas catiônicas em processos de tratamento de água (OLIVEIRA, 2008b).

4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Engenharia Ambiental da UFES (DEA/UFES) com a colaboração do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV (LMC-LPT/LEMAG) do Departamento de Física da UFES. A seguir, a Figura 3 contém o fluxograma demonstrativo do procedimento metodológico seguido neste trabalho.

Figura 3 – Fluxograma representativo da metodologia realizada neste trabalho



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 MATÉRIA PRIMA

As matrizes de adsorção utilizadas neste estudo foram o carvão ativado BCARBON 125 - FM, de amostra cedida pela empresa Bahia Carbon Agro Industrial LTDA; a borra de café, coletada a partir do consumo de café nas dependências do Laboratório de Saneamento; e a casca de café seca (palha de café), adquirida através de doação de pequenos produtores do norte do estado. O padrão de 2,4-D utilizado foi da marca SIGMA-ALDRICH®. A detecção do 2,4-D foi realizada por leitura de absorbância em aparelho espectrofotômetro da marca Pharmacia Biotech® Ultrospec 1000 UV/Visível, no comprimento de onda de 284 nm (KIM; KIM; CHO, 2005; VEDENYAPINA et al. 2017).

4.1.1 Tratamento prévio

A amostra de borra de café utilizada neste estudo foi submetida a secagem ao ar livre por 7 dias e, após esse período, peneirada até ser obtida a fração de partículas de diâmetro inferior a 180 µm. Posteriormente, foi submetida à secagem em estufa a 105°C por 2 horas. A amostra de casca de café foi obtida já seca, ao ar livre, e foi triturada em aparelho moedor de grãos de café (OTINI®) para tornar possível a obtenção da fração de partículas com diâmetro inferior a 180 µm. Essa amostra foi submetida apenas à secagem em estufa a 105°C por 2 horas. Após os tratamentos, juntamente com a amostra de carvão ativado composta por partículas de diâmetro inferior a 180 µm, as amostras foram armazenadas em dessecador durante todo o período de realização das análises.

4.1.1.1 Carbonização da borra e da casca de café

Na proposta de um aumento da capacidade de adsorção pela criação artificial de poros na superfície das matrizes utilizadas, foi realizada a carbonização da borra e da casca de café. Amostras de 100 g de borra e casca *in natura* foram aquecidas em mufla, e para diferentes temperaturas foram aplicados diferentes tempos de carbonização. O Quadro 1, traz a relação de amostras carbonizadas de acordo com o tempo e temperatura de carbonização.

Quadro 1 – Temperaturas e tempos de carbonização aplicados para borra e casca *in natura*.

| Tempo/ Temperatura | 300°C | 500°C |
|--------------------|---------------|---------------|
| 1 h | Borra e casca | Borra e casca |
| 2 h | Borra e casca | - |

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir desse procedimento, os demais ensaios com borra e casca de café carbonizadas, foram realizados com esses materiais carbonizados a 500°C por 1 hora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES ADSORVENTES

4.2.1 Área superficial específica

O método utilizado para determinação da área superficial específica foi o desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET), e essa análise foi realizada no aparelho *Quantachrome Autosorb Automed (Quantachrome Instruments)*, no Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para reconhecimento da estrutura de superfície foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, em parceria com o Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) do Departamento de Física da UFES, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura *SSX-550 Superscan SHIMADZU® SEDX*.

Cada matriz adsorvente (carvão ativado, borra e casca de café *in natura* e carbonizadas) foi fixada com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio (*stubs*), e recoberta com uma fina camada de ouro (0,6 nm) em um evaporador. Após fixação, as amostras foram visualizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura em diferentes aumentos.

4.2.3 Ponto de carga zero (PCZ)

Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (3, 6 e 11) e o ajuste para tais valores foi feito com soluções de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. A cada uma das

soluções foram adicionadas diferentes quantidades de matriz adsorvente (0,05%, 0,1%, 0,5%, 1%, 3%, 7% e 10%) em diferentes frascos contendo 20 mL de solução. Os frascos foram submetidos a agitação constante durante 24 h, à temperatura ambiente, para que o sistema chegasse a um valor de pH de equilíbrio. Ao final de 24 h, o pH de cada solução foi medido usando um pHmetro digital Denver Instrument® Ultra Basic e o pH PCZ foi determinado pela convergência do valor do pH das curvas das massas dos adsorventes *versus* o pH (FRANCA, 2009; VALDÉS et al., 2002 adaptado por OLIVEIRA, 2008).

4.2.4 Termogravimetria (TG)

A análise de Termogravimetria foi realizada utilizando uma termobalança TGA-50 SHIMADZU® Thermogravimetric Analyzer. Os testes foram desenvolvidos em atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800°C para o carvão ativado, a borra e a casca de café *in natura*, e para a borra e a casca de café carbonizadas. Foram também realizados testes em atmosfera oxidante com fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 800°C, apenas para borra e casca de café *in natura*. Curvas de TG foram geradas para cada matriz analisada. O procedimento foi realizado no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) do Departamento de Física da UFES.

4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: ISOTERMAS

O carvão ativado foi utilizado na forma em que foi adquirido, sem tratamento prévio, armazenado em dessecador. A borra de café e a casca de café *in natura* foram submetidas a lavagem com água destilada e a secagem a 105°C por 5 hora e armazenadas em dessecador (FRANCA; OLIVEIRA; FERREIRA, 2009. OLIVEIRA et al., 2008a. OLIVEIRA et al., 2008b).

Todos os ensaios de adsorção foram feitos em batelada, em mesa agitadora tipo *shaker* a 100 rpm de agitação e temperatura constante de 25°C (AL-ZABEN, 2013; FRANCA, 2009).

Os experimentos foram realizados em triplicata para carvão ativado, borra e casca de café carbonizadas, separadamente, em solução de 2,4-D. Foi realizado um teste “branco” correspondente em cada etapa das análises.

Os valores obtidos a partir dos estudos de adsorção foram utilizados para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich, para análise do comportamento desses sistemas em equilíbrio.

4.3.1 Testes preliminares: tempo de equilíbrio e variação da massa de adsorvente

Este estudo foi realizado para determinar o tempo de equilíbrio dos sistemas estudados e a influência da massa de adsorvente utilizada, no processo de adsorção. Como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) recomenda, em sua norma 3860-98 (ASTM, 2003), a utilização de 2 horas de reação para que o sistema de adsorção em carvão ativado entre em equilíbrio, nos estudos realizados foram utilizados intervalos maiores que 2 horas, para se verificar a aplicabilidade desse tempo nas condições deste trabalho.

4.3.1.1 Carvão ativado comercial

Foi preparada uma solução de 2,4-D a 100 mg/L em tampão fosfato 20 mM com pH ajustado para 7,01. A diferentes frascos erlenmeyer, foram adicionados 10 mg de carvão ativado em pó e 50 mL da solução de 2,4-D previamente preparada. Cada frasco foi, então, submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por diferentes intervalos de tempo, de 4, 28, 48 e 72 horas, visando chegar ao tempo de equilíbrio do processo. O experimento foi realizado em triplicata com um branco correspondente. Ao ser atingido o equilíbrio, a remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

4.3.1.2 Borra e casca de café *in natura*

Para este estudo foi utilizada a solução de 2,4-D a 100 mg/L em tampão fosfato 20 mM com pH inicial de 7,01. A diferentes frascos erlenmeyer foram adicionados 10 mg de borra de café e de casca de café *in natura*, separadamente, e 50 mL da solução tamponada de 2,4-D. Cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por diferentes intervalos de tempo, de 4h, 28h, 48h e 72h. O experimento foi realizado em triplicata e um branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorvância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

Foi realizado um experimento utilizando a solução de 2,4-D a 100 mg/L em tampão fosfato 20 mM, com pH inicial de 7,01, porém com uma massa de 100 mg de borra de café. A diferentes frascos foram adicionados 100 mg de borra de café e 50 mL da solução de 2,4-D, e cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por diferentes intervalos de tempo, de 15 min, 30 min, 1 h, 1h30, 2 h, 3 h e 4 h. O experimento foi realizado em duplicata com branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorvância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

4.3.1.3 Borra e casca de café carbonizadas

A borra de café e a casca de café passaram por processo de carbonização por aquecimento em mufla em diferentes tempos e temperaturas. Estes experimentos foram realizados para comparar a taxa de adsorção de 2,4-D pelas diferentes amostras produzidas.

Para este experimento foi utilizada a solução de 2,4-D a 100 mg/L sem tampão, com pH ajustado para 7,01. A diferentes frascos erlenmeyer foram adicionados 100 mg de cada amostra, separadamente, e 50 mL da solução de 2,4-D. Cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por 4 horas. O experimento foi realizado em duplicata e um branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorvância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

Um segundo teste foi realizado com a borra e a casca de café carbonizadas à temperatura de 500°C, por 1 hora, maceradas e sem macerar, separadamente, para

verificar a influência da granulometria do adsorvente no processo de adsorção. A diferentes frascos erlenmeyer foram adicionados 100 mg de cada matriz carbonizada, macerada e sem macerar, separadamente, e 50 mL da solução 100 mg/L de 2,4-D, com pH ajustado para 7,01. Cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por 4 horas. O experimento foi realizado em duplicata e um branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

Um terceiro experimento foi realizado para verificar a influência da quantidade de adsorvente utilizado no processo de adsorção. Neste experimento, foram adicionados, a frascos erlenmeyer, 250 mg e 500 mg de cada matriz carbonizada a 500°C, por 1 h, separadamente, e 50 mL da solução de 2,4-D, a 100 mg/L, com pH ajustado para 7,01. Cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por 4 horas. O experimento foi realizado em duplicata e um branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

Por último, foi realizado um experimento para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção utilizando borra e casca de café carbonizadas a 500°C, por 1 h. A 50 mL de solução de 2,4-D 100mg/L, com pH ajustado para 7,01, foram adicionados 100 mg de cada matriz, separadamente. Cada frasco foi submetido a 100 rpm de agitação em mesa agitadora tipo *shaker*, a 25°C, por 2, 4, 6 e 8 horas. O experimento foi realizado em duplicata e um branco correspondente. A remoção de 2,4-D foi quantificada por leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 284 nm.

A partir desses experimentos preliminares realizados, foi fixado o tempo de reação de 4 horas e massa de 100 mg de adsorvente macerado, no caso da borra e da casca carbonizadas, para a realização de todos os ensaios posteriores.

4.3.2 Estudos de adsorção: variação da concentração de 2,4-D e pH iniciais para as matrizes carbonizadas

Neste estudo foi avaliada a influência do pH inicial no processo de adsorção para diferentes concentrações iniciais de 2,4-D. Foram preparadas soluções com concentrações de 25, 50, 100, 200 e 400 mg/L de 2,4-D nos valores de pH 3, 7 e 10.

A 50 mL de cada solução, foram adicionados 100 mg das diferentes matrizes separadamente, em frascos erlenmeyer. O experimento foi realizado em triplicata e com branco correspondente e cada frasco foi submetido a agitação a 100 rpm, 25°C, por um período de 4 horas. Ao término do tempo de agitação, o conteúdo de cada frasco foi filtrado à vácuo utilizando-se membranas de celulose, 0,45 µm. Uma alíquota de, aproximadamente, 3 mL de cada frasco foi retirada para leitura de absorvância em 284 nm, em espectrofotômetro.

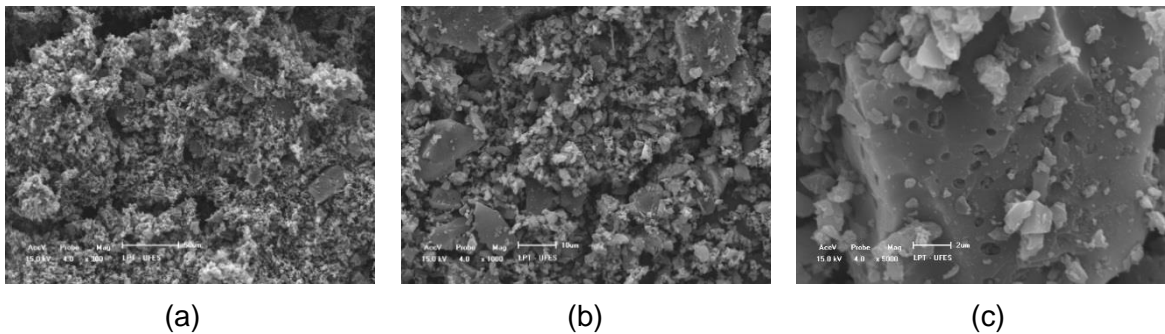
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES ADSORVENTES

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

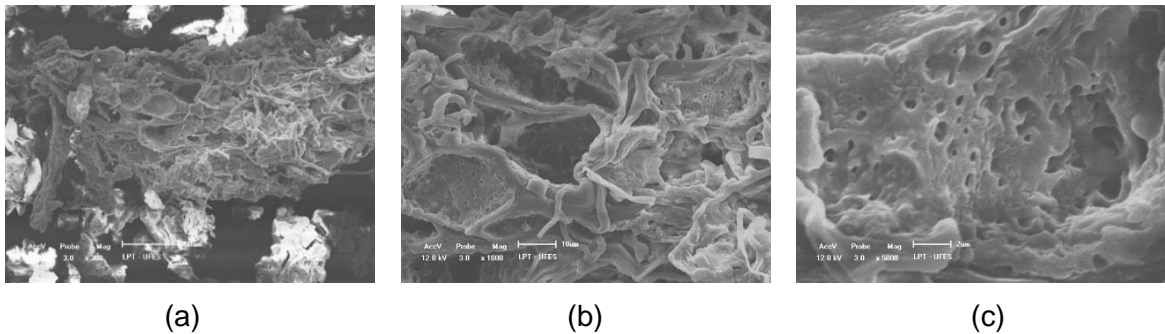
As imagens obtidas a partir das análises de MEV estão dispostas a seguir. As amostras foram expostas lado a lado para melhor visualização e comparação das particularidades estruturais em seus respectivos aumentos.

Figura 4 – Carvão ativado comercial, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x



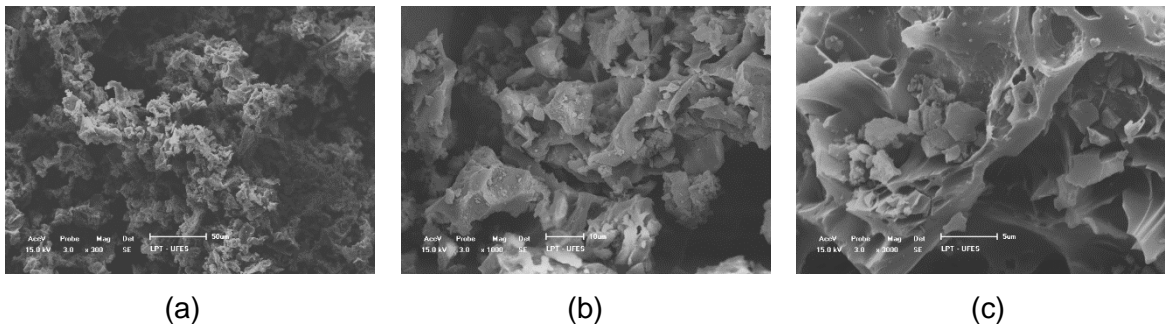
Fonte: Produzido pela própria autora.

Figura 5 – Borra de café *in natura*, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x



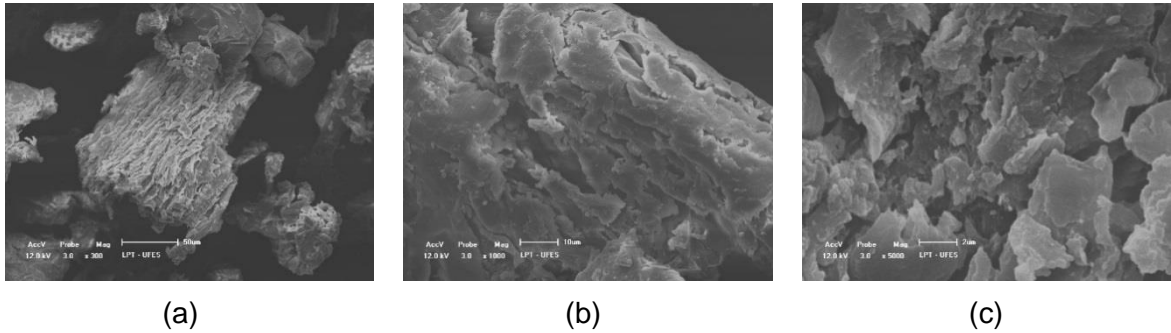
Fonte: Produzido pela própria autora.

Figura 6 – Borra de café carbonizada, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 3000x



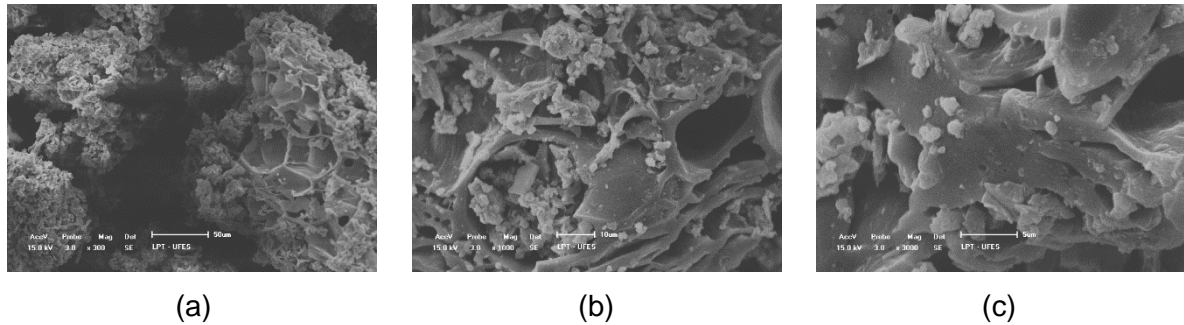
Fonte: Produzido pela própria autora.

Figura 7 – Casca de café *in natura*, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x



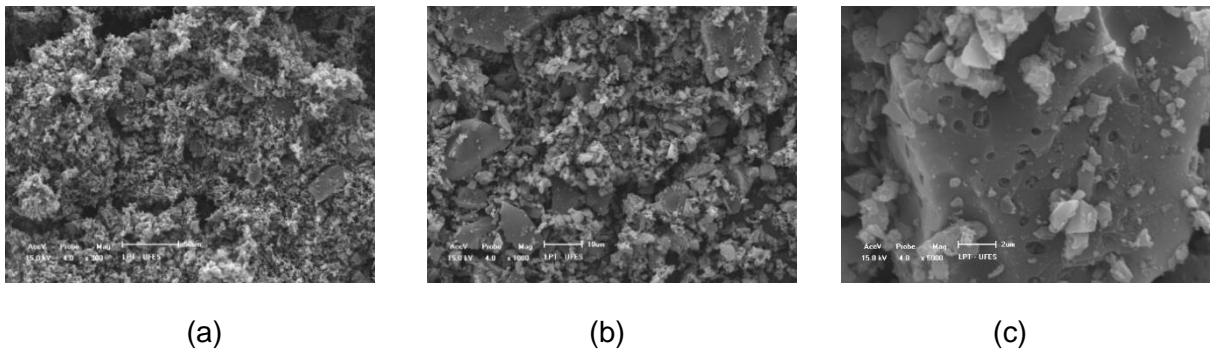
Fonte: Produzido pela própria autora.

Figura 8 – Casca de café carbonizada, aumentos (a) 300x, (b) 1000x e (c) 3000x



Fonte: Produzido pela própria autora.

Figura 9 – Carvão ativado comercial com aumentos de (a) 300x, (b) 1000x e (c) 5000x



Fonte: Produzido pela própria autora.

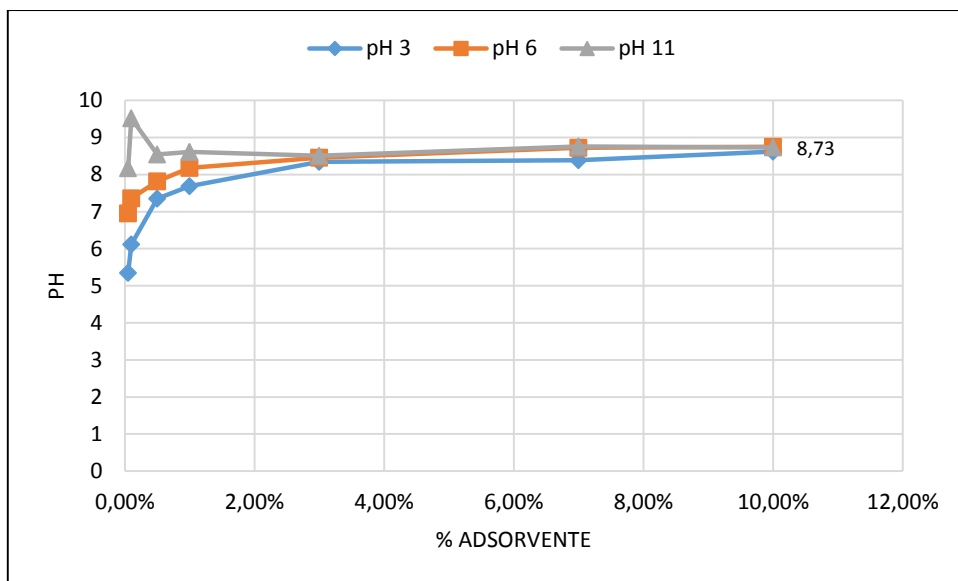
Pode-se observar a diferença de tamanho do material particulado quando compararmos a borra e a casca de café *in natura* com o carvão ativado comercial em seus aumentos de 300x. Ao aproximar-se a visualização, no aumento de 1000x, ainda percebe-se essa diferença, mas já se torna evidente, na estrutura superficial da borra de café *in natura*, irregularidades, reentrâncias e cavidades, que contribuem para o aumento da área superficial da matriz. Assim também, as imagens da casca de café *in natura* mostram irregularidades em sua superfície, com ranhuras e fissuras que

contribuem para o aumento da área de contato superficial desse material. Quando analisa-se as matrizes num aumento de 5000x, já se pode observar com mais clareza essas estruturas, ricas em irregularidades e cavidades. A decomposição da matéria orgânica, através do processo de carbonização, leva a uma morfologia menos densa, o que pode ser observado nos maiores aumentos, e a uma redução no tamanho das partículas, observado nos menores aumentos. Essas diferenças estruturais na superfície dos adsorventes também podem ser responsáveis por diferentes taxas de adsorção em relação às mesmas substâncias adsorvidas (PLAZA, 2012; PAVLOVIĆ et al., 2014)

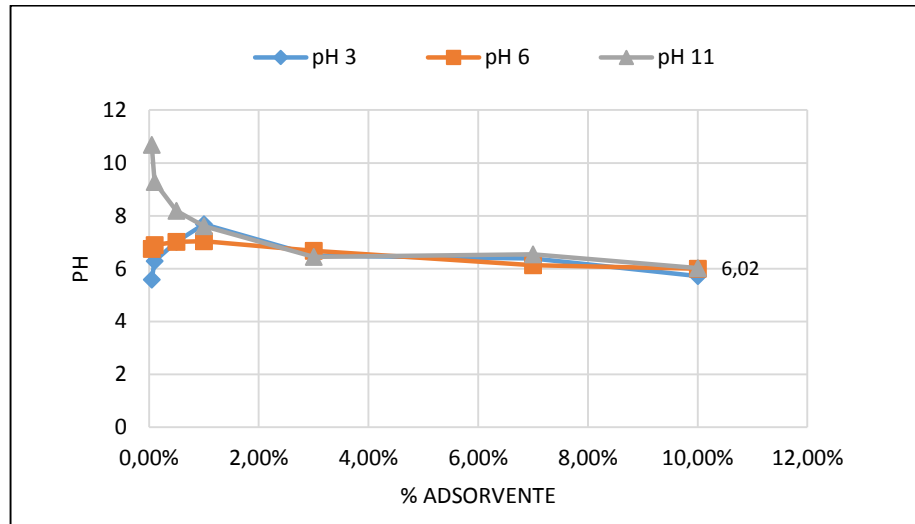
5.1.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

As curvas obtidas a partir dos experimentos para a determinação do pH_{PCZ} , para cada matriz adsorvente estudada, seguem apresentadas nos Gráficos 1, 2, 3, 4 e 5.

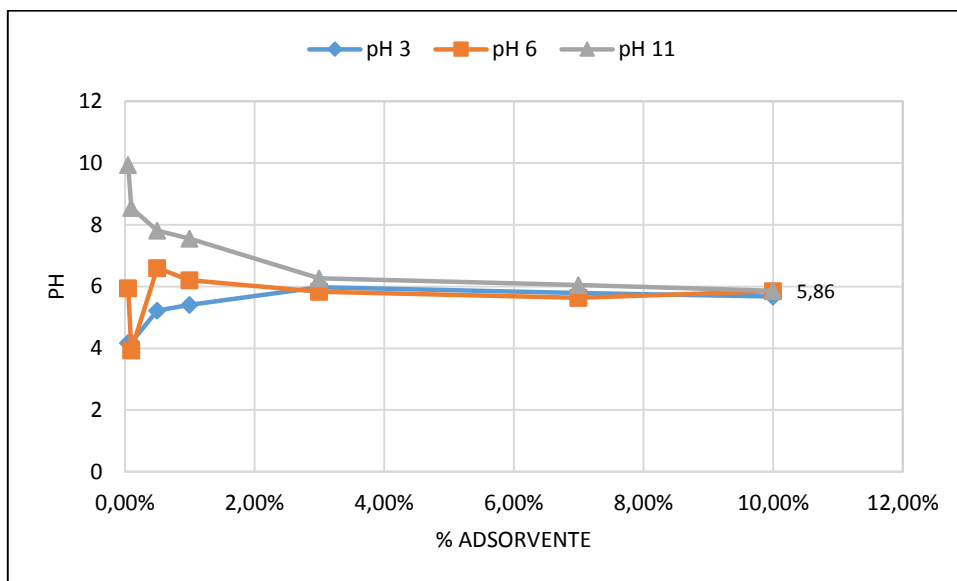
Gráfico 1 – pH_{PCZ} do carvão ativado



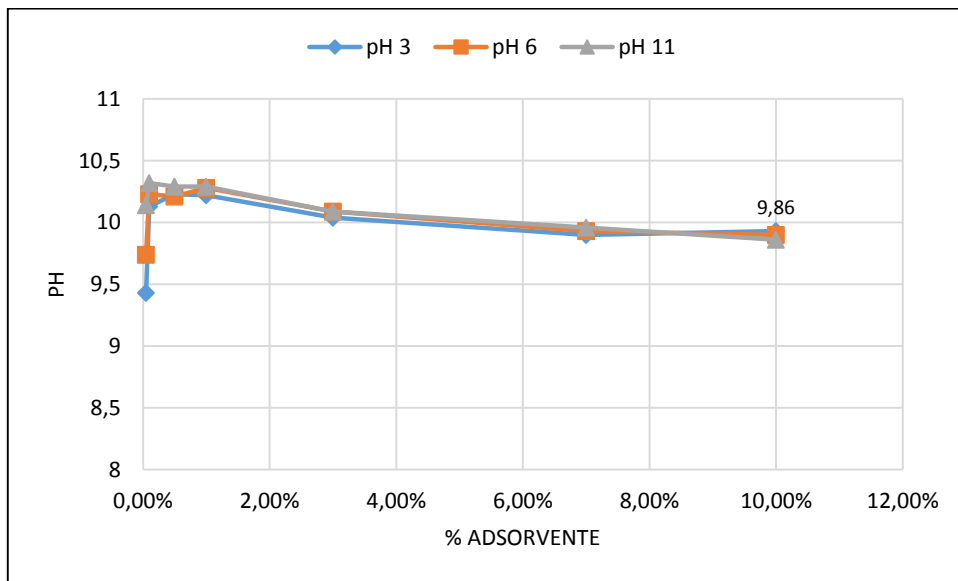
Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 2 – pH_{PCZ} da casca de café *in natura*

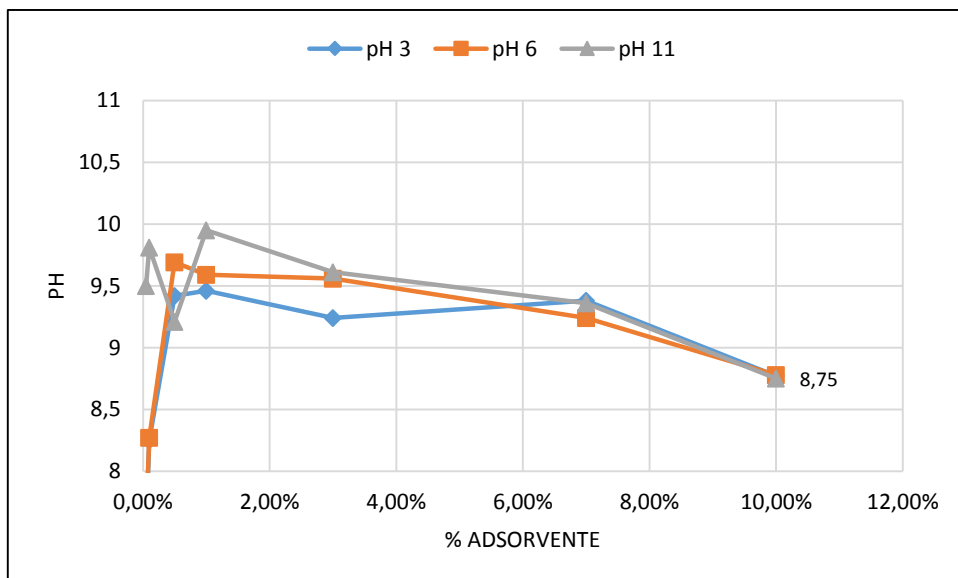
Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 3 – pH_{PCZ} da borra de café *in natura*

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 4 – pH_{PCZ} da casca de café carbonizada

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 5 – pH_{PCZ} da borra de café carbonizada

Fonte: Elaborado pela autora (2018).

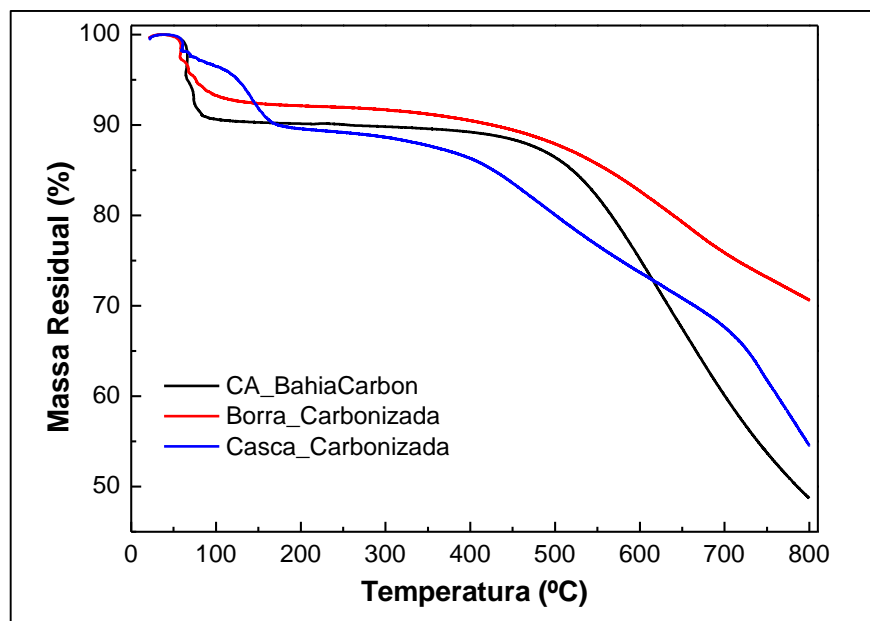
Acima do valor de pH_{PCZ} encontrado para o material há uma predominância de cargas negativas e, abaixo dele, há uma predominância de cargas positivas, independente de qual seja esse valor. Os resultados obtidos mostram que o pH_{PCZ} para o carvão ativado utilizado neste estudo fica entre 8,5 e 9,0. Esse valor de pH básico é característico de uma superfície que possui grupos funcionais de natureza básica, podendo-se dizer então, que se trata de um adsorvente de característica básica. Tanto

para a borra quanto para a casca de café *in natura*, podemos observar um valor de pH_{PCZ} próximo de 6,0. Esse valor é característico de superfícies em que predominam grupos funcionais ácidos. Logo, se tratam de adsorventes de caráter ácido. Após o processo de carbonização, pode-se observar uma mudança na característica ácido-básica da borra e da casca de café, pelo aumento dos valores de pH_{PCZ} , para 8,7 e 9,8, respectivamente. Esse aumento de pH_{PCZ} pode ser justificado pela oxidação dos grupamentos de superfície e pela formação e contaminação com cinzas, que possuem caráter básico no processo de carbonização (SOARES et al., 2006; ALVES, 2012; RONIX et al., 2017).

5.1.3 Termogravimetria (TG)

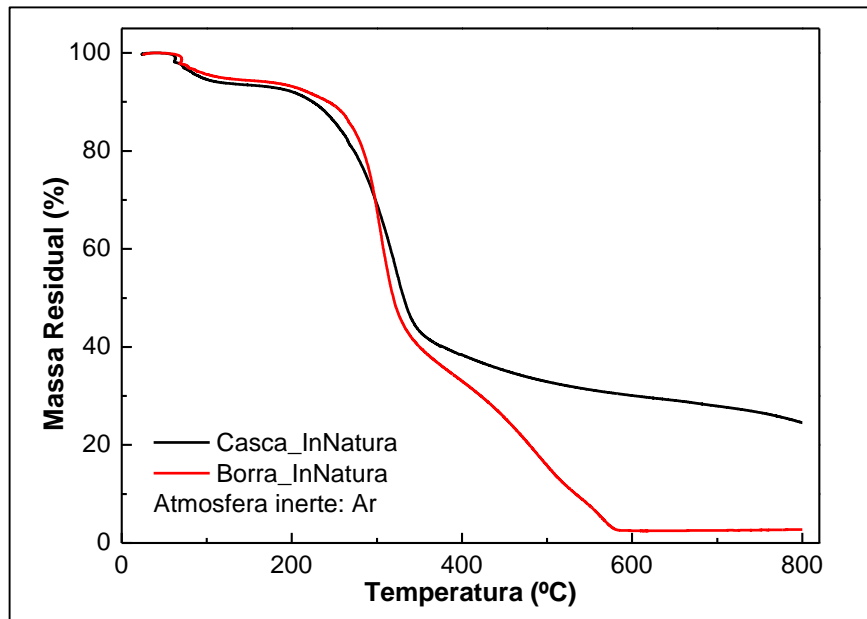
A seguir estão representados e comparados os termogramas obtidos para o carvão ativado comercial, borra de café carbonizada e casca de café carbonizada, em atmosfera inerte (Gráfico 6); para a borra de café e a casca de café *in natura*, em atmosfera inerte (Gráfico 7); e para a borra de café e a casca de café *in natura*, em atmosfera oxidante (Gráfico 8).

Gráfico 6 – Termograma do carvão ativado comercial, borra de café e casca de café carbonizadas, comparados



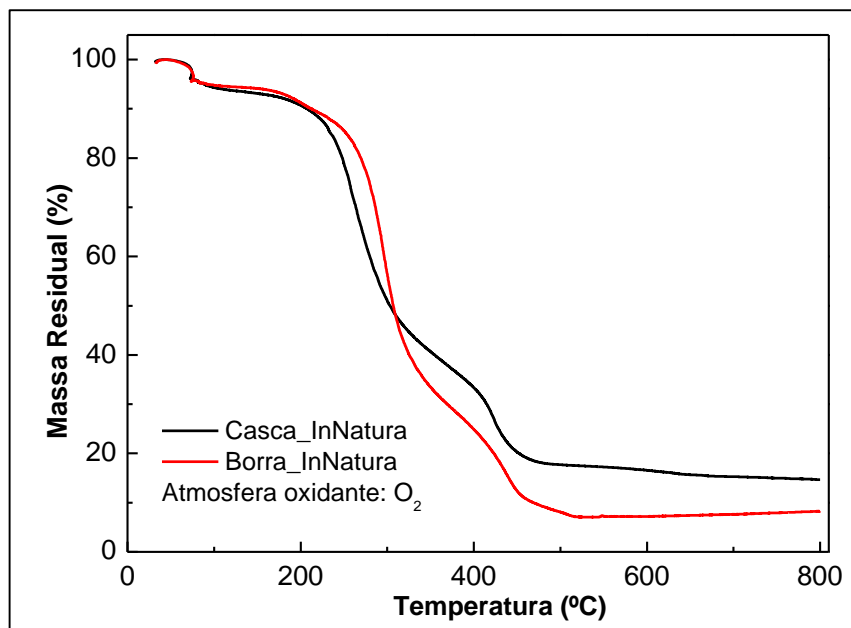
Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 7 – Termograma da casca de café e da borra de café *in natura*, em atmosfera inerte, comparadas



Fonte: Elaborado pela autora (2018).

Gráfico 8 – Termograma da casca de café e da borra de café *in natura*, em atmosfera oxidante, comparadas



Fonte: Elaborado pela autora (2018).

A termodecomposição da casca de café *in natura*, tanto em atmosfera inerte quanto em oxidante, apresentou uma pequena perda de massa até, aproximadamente, 120°C, referente à umidade presente na amostra. Contudo, a maior perda de massa, de cerca de 50%, ocorreu entre 150 e 350°C. Nessa faixa de temperatura tipicamente ocorre a decomposição de celulose e hemicelulose (PALA et al., 2014; NIZAMUDDIN

et al., 2016; GAO et al., 2013). Ao final da análise, a decomposição da casca foi quase total em atmosfera oxidante devido à oxidação do material, que foi reduzido a cinzas. Diferente do que se pode observar na análise feita em atmosfera inerte, em que não há oxidação do material até a formação de cinzas, mas ainda permanece uma fração do material de massa maior, por não ser uma decomposição completa. Por volta de 800°C, ao final da análise, o residual de amostra foi equivalente a cerca de 20% de massa, resultado este, já previsto na literatura (NABAIS et al., 2008). A borra de café *in natura*, em ambas as atmosferas, apresentou um perfil semelhante de decomposição, diferenciando-se da casca de café *in natura*, principalmente, por um decaimento de massa que vai de 350 até aproximadamente 600°C, referente à decomposição da lignina. A borra apresentou um perfil semelhante de decomposição para as duas atmosferas estudadas, inerte e oxidante. Isso pode ser explicado pelo fato de que a borra de café, ainda que chamemos de *in natura*, já passou por um processo de torra e, portanto, já possui estruturas oxidadas em sua composição, restando apenas resíduos de massa após a decomposição da lignina (GARCIA-PEREZ et al., 2008; KELKAR et al., 2015).

Já o carvão ativado apresentou um perfil de maior estabilidade mediante o aumento da temperatura, uma vez que não há matéria orgânica em sua composição. A perda de massa de maior fração, aproximadamente 50%, acontece a partir de 550°C, referente à fração inorgânica de sua composição, que é degradada tipicamente em temperaturas mais altas. As amostras de borra e casca de café carbonizadas, semelhante aos outros materiais analisados, apresentam uma pequena perda de massa até 120°C, referente à umidade presente na amostra. Assim como ocorre com o carvão ativado, a estabilidade dos materiais carbonizados é maior mediante aumento de temperatura, indicando que o processo prévio de carbonização promoveu a decomposição da matéria orgânica presente na amostra. Porém, ainda é possível observar um decaimento entre 350°C e 600°C, tanto para a borra, quanto para a casca carbonizadas, referente à uma pequena fração de lignina que permaneceu íntegra após o processo de carbonização, possivelmente devido à temperatura utilizada no processo, de 500°C, não ter sido suficiente para degradar toda a lignina presente nas amostras.

A partir das análises realizadas em diferentes atmosferas, pôde-se obter as informações de teor de umidade (%) para todas as matrizes estudadas, e teor de

cinzas (%) para borra e casca carbonizadas. Os valores de teor de umidade (%) e teor de cinzas (%) obtidos a partir dos termogramas gerados se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Teor de umidade e teor de cinzas dos materiais estudados

| Amostra | teor de umidade (%) | teor de cinzas (%) |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Carvão ativado comercial | 9,14 | - |
| Borra de café in natura | 4,71 | 7,03 |
| Casca de café in natura | 5,50 | 14,77 |
| Borra carbonizada | 7,27 | - |
| Casca carbonizada | 9,73 | - |

Fonte: Elaborado pela autora.

Quando se trata de um material que será utilizado para a remoção de substâncias por adsorção, o teor de umidade tem importância, pois indica o quanto o material é hidrofílico. Quanto mais hidrofílico é o material, maior a quantidade de água adsorvida em sua superfície, ocupando sítios de adsorção do soluto. Dentre os materiais analisados, o carvão ativado, a casca e a borra carbonizadas apresentaram maior teor de umidade em relação à casca e borra *in natura*, indicando que o processo de carbonização produz materiais mais hidrofílicos que seus precursores originais, devido ao aumento da área superficial específica e, conseqüentemente, da porosidade do material. Assim, são criados mais sítios de interação e uma quantidade maior de água é adsorvida na superfície desses materiais. Quando se trata de materiais que serão utilizados como precursores de carvões ativados, o teor de umidade é importante pois interfere no processo de carbonização/ativação, de modo que, quanto menor for o teor de umidade, menor interferência causará nesse processo.

A informação do teor de cinzas é importante quando se pretende avaliar um material *in natura* enquanto precursor de carvão ativado. A quantidade de cinzas é um indicador de rendimento na produção do carvão ativado, uma vez que a fração do material que é transformada em cinzas na análise de termogravimetria é referente ao que será transformado em carvão no processo de produção do carvão ativado. Assim, quanto maior o teor de cinzas, maior o rendimento e mais indicado é o material para a produção de carvão ativado. De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer

que a casca de café *in natura* teria maior aproveitamento percentual do que a borra de café *in natura* na produção de carvão ativado.

5.1.4 Área superficial específica (BET)

Os valores de área superficial específica (BET) para o carvão ativado comercial e para a borra e a casca de café carbonizadas estão representados a seguir, na Tabela 2.

Tabela 2 – Área superficial específica das matrizes adsorventes estudadas

| | Borra de café carbonizada | Casca de café carbonizada | Carvão ativado comercial |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Área superficial específica BET (m ² /g) | 273,6 m ² /g | 1,55 m ² /g | 573,02 m ² /g |

Fonte: Elaborada pela autora.

Carvões ativados alcançam área superficial específica que pode variar entre 400 e 1500 m²/g (BANSAL, 1988). Tanto a borra quanto a casca de café apresentaram valores de área superficial específica inferiores ao carvão ativado comercial, o que era esperado, considerando que foram carbonizadas, mas não passaram por etapa de ativação. Esses valores estão diretamente relacionados à estrutura porosa dos materiais analisados e, portanto, ao seu potencial de adsorção. Para o carvão ativado já se esperava um valor mais alto de área superficial específica, enquanto valores mais baixos são característicos de materiais pouco porosos ou mesmo de superfícies planas, como pode ser observado no caso de BC e CC. Uma vez que a área superficial está relacionada à característica de quantidade de poros presentes na superfície do material, pode-se dizer que a borra e a casca de café possuem estruturas superficiais pouco porosas, que é o caso da borra e da casca de café carbonizadas.

A análise de área superficial específica de BET não foi realizada para os materiais *in natura*, uma vez que já se espera que a área superficial, para materiais que não passaram por nenhum tipo de tratamento, seja pequena, não justificando a realização dessa análise.

5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Tempo de equilíbrio e variação da massa de adsorvente

5.2.1.1 Carvão ativado comercial

A partir do teste realizado para se determinar o tempo de equilíbrio, foi determinado o tempo de 4 horas para a realização dos demais experimentos. Os resultados obtidos encontram-se no Apêndice A, e corroboram com a norma 3860-98 da ASTM (ASTM, 2003), que sugere um tempo de 2 horas para que o sistema de adsorção em carvão ativado entre em equilíbrio.

5.2.1.2 Borra e casca de café *in natura*

Tanto no experimento utilizando 10 mg de matriz até 72 horas, como no experimento utilizando 100 mg de matriz até 4 horas de tempo de reação, as leituras de absorvância forneceram valores maiores que o da solução inicial de 2,4-D, caracterizando uma inconsistência no experimento, uma vez que o processo de adsorção prevê a redução desses valores. Possivelmente, isso se deve à interferência de cafeína residual, presente nas matrizes utilizadas, cujo comprimento de onda para leitura de absorvância é muito próximo do 2,4-D (272 nm). A cafeína, por sua vez, é outro microcontaminante que tem sido alvo de estudo para que seja removida nos tratamentos de água para abastecimento e consumo humano (DE MARIA; MOREIRA, 2007). Diante disso, foi então descartada a possibilidade de se trabalhar com a casca e a borra de café em suas formas *in natura*.

Em seguida, na tentativa de resolver o problema gerado pela cafeína residual, a borra e a casca de café foram submetidas a um processo de carbonização, cuja proposta foi eliminar a cafeína por decomposição.

5.2.1.3 Borra e casca de café carbonizadas

Os experimentos realizados com a borra e a casca de café carbonizadas (BC e CC, respectivamente), mostraram que houve maior remoção de 2,4-D utilizando material carbonizado a 500°C por 1 hora e macerado, posteriormente. A taxa de remoção,

utilizando BC e CC a 500°C/1h chegou a 8,02% e 5,96%, respectivamente. Para BC e CC maceradas, a taxa de remoção chegou a 9,89% e 7,46%, respectivamente.

Quanto ao aumento da massa dos adsorventes, de 100 mg para 250 e 500 mg, houve um incremento correspondente na porcentagem de 2,4-D removida, porém o branco do experimento apontou um valor alto na leitura no mesmo comprimento de onda, possivelmente mascarando o valor verdadeiro da medida. A partir disso, a massa de adsorvente utilizada foi fixada em 100 mg para todos os experimentos posteriores.

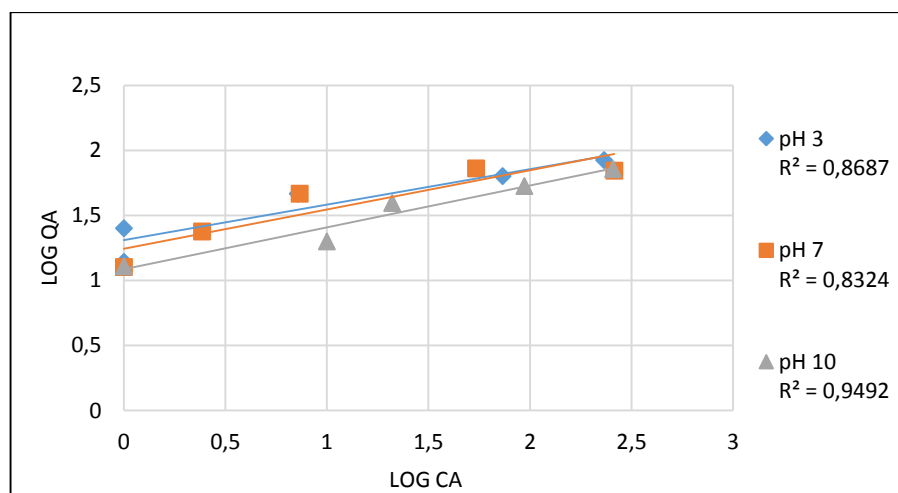
Para todos os experimentos realizados posteriormente, com CA, BC e CC foi fixado o tempo de 4 horas de reação. Os resultados obtidos nessa etapa encontram-se no Apêndice A.

5.2.2 Variação da concentração de 2,4-D e pH iniciais para as matrizes carbonizadas e carvão ativado comercial e isothermas de Freundlich e Langmuir

Os dados obtidos através das isothermas realizadas, variando-se concentração de 2,4-D e pH iniciais, foram aplicados nos modelos de Langmuir e Freundlich. As tabelas com os valores obtidos das isothermas encontram-se no Apêndice A.

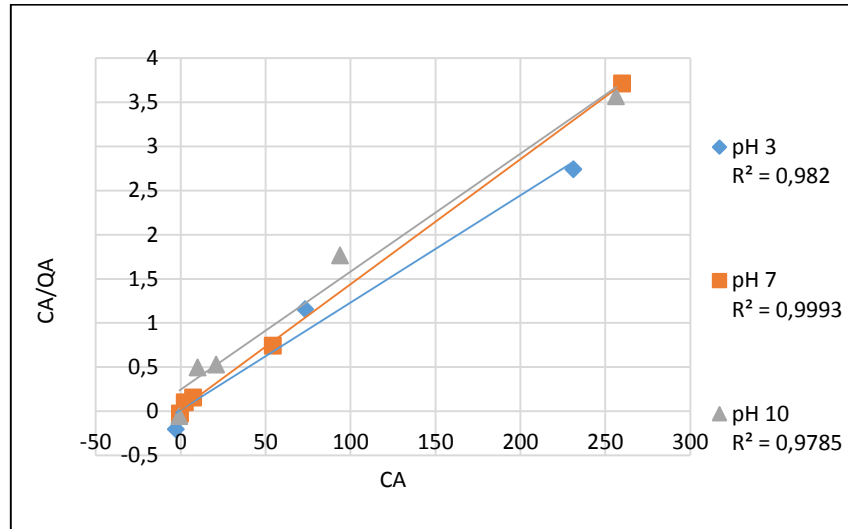
Os Gráficos 9, 10, 11, 12, 13 e 14 mostram as isothermas aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado, a casca e a borra de café, nos três valores de pH estudados.

Gráfico 9 – Isotherma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em carvão ativado comercial nos pH's 3, 7 e 10



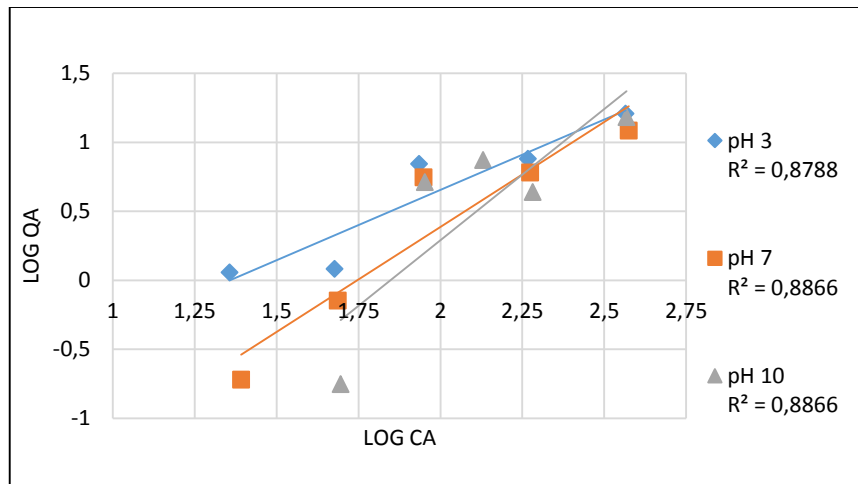
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 10 – Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em carvão ativado comercial nos pH's 3, 7 e 10



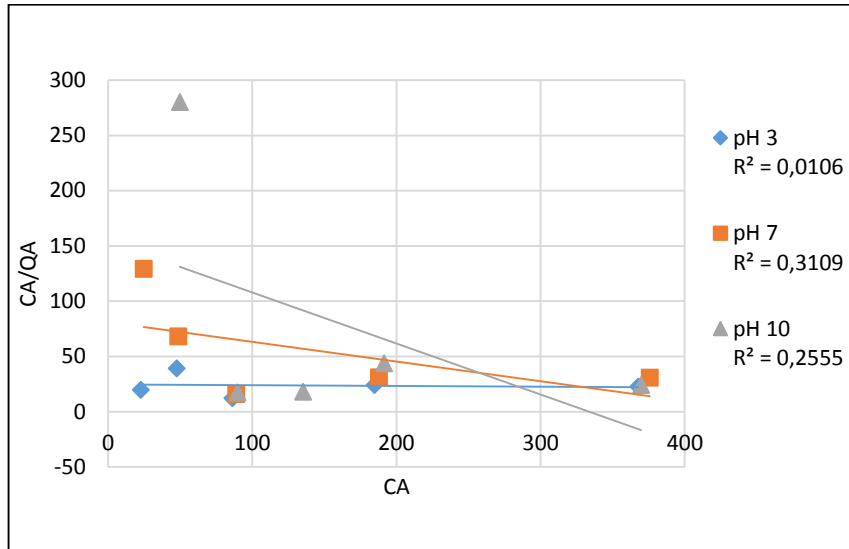
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 11 – Isoterma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em borra de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10



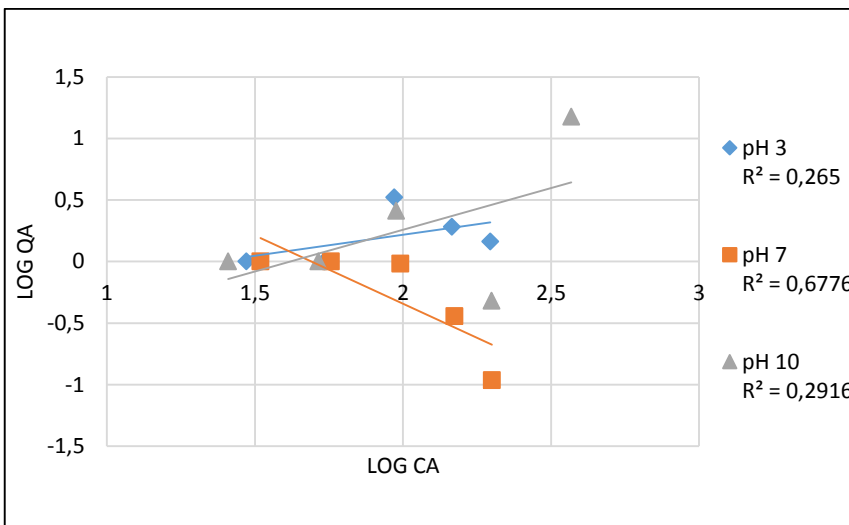
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 12 – Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em borra de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10



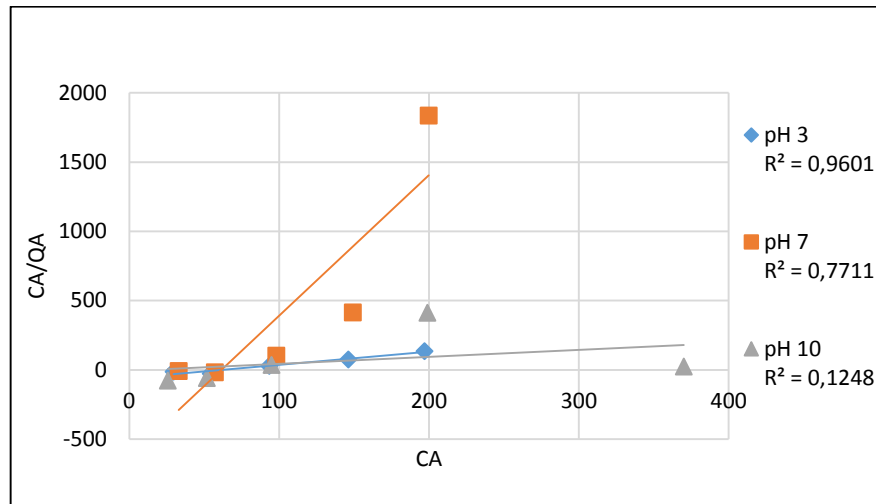
Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 13 – Isoterma de Freundlich para adsorção de 2,4-D em casca de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10



Fonte: Elaborado pela autora.

Gráfico 14 – Isoterma de Langmuir para adsorção de 2,4-D em casca de café carbonizada nos pH's 3, 7 e 10



Fonte: Elaborado pela autora.

Observando o gráfico gerado para o carvão ativado comercial nos diferentes pH's estudados, pode-se notar, através dos valores de R^2 , que ambos os modelos de Freundlich e Langmuir foram eficazes na descrição do processo de adsorção para esse adsorvente. No entanto, observando-se os valores de R^2 referentes à borra de café, nota-se que o modelo de Freundlich foi mais eficaz em descrever o sistema de adsorção borra/2,4,-D, em todos os pH's aplicados ao estudo. Já no caso da casca de café, os valores de R^2 obtidos, indicam que o modelo que melhor descreve o sistema de equilíbrio casca/2,4-D é o de Langmuir.

A partir das curvas geradas nos gráficos, foi possível obter os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Constantes de adsorção, coeficientes de determinação e capacidade máxima adsorvida (q_A , MÁX) e (Q_M) obtidas a partir da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para carvão ativado, borra e casca de café nos diferentes pH's estudados

| Matriz | Parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich | | | Parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir | | |
|--------------|--|-----------------|-----------------------|--|-----------------|-------|
| | n (adimensional) | K_A (mg/g) | q_A , MÁX (mg/g) | b_A (L/mg) | Q_M (mg/g) | R_L |
| Carvão pH 3 | 3,66 | 20,40 | 90,38 | 0,66 | 82,64 | 0,06 |
| Carvão pH 7 | 3,32 | 17,58 | 93,99 | 0,67 | 70,42 | 0,06 |
| Carvão pH 10 | 3,10 | 12,18 | 72,78 | 0,55 | 74,63 | 0,07 |
| Borra pH 3 | 0,98 | 0,04 | 17,00 | 0,00 | -138,89 | 1,01 |
| Borra pH 7 | 0,66 | 0,00 | 18,19 | 0,00 | -5,61 | 1,06 |
| Borra pH 10 | 0,53 | 0,00 | 23,46 | 0,00 | -2,16 | 0,87 |
| Casca pH 3 | 2,94 | 0,34 | 2,07 | -0,02 | 1,05 | 1,68 |
| Casca pH 7 | -0,90 | 74,35 | 1,54 | -0,02 | 0,10 | -1,09 |
| Casca pH 10 | 1,47 | 0,08 | 4,40 | -0,08 | 1,99 | 0,07 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Como citado anteriormente, os valores de n está relacionado com a força de ligação entre adsorvato e adsorvente, indicando se o processo é favorável ou desfavorável. Assim, valores de n entre 1 e 10, indicam que o processo de adsorção em estudo é favorável (FONSECA, 2013). Os valores de n obtidos neste estudo, dispostos na Tabela 3, indicam que o processo de adsorção do 2,4-D é mais favorável em carvão ativado do que em borra e casca de café carbonizadas, como esperado, sendo que em pH 3 o valor de n foi maior, indicando que esse pH é o que mais favorece o processo. Os valores de n obtidos no estudo utilizando borra de café carbonizada (BC) foram menores do que 1, indicando uma baixa energia de ligação com o 2,4-D e, portanto, que o processo de adsorção nesse sistema não é favorável. Porém, dentre os valores obtidos para os diferentes pH's estudados, pode-se observar que o valor de n mais próximo de 1 foi em pH 3, indicando maior energia de adsorção nesse pH. Os valores de n obtidos para a casca de café carbonizada (CC), indicam que o processo seria favorável em pH 3 e 10, porém, deve-se considerar que o modelo de Freundlich não foi eficaz em descrever o processo de adsorção CC/2,4-D. Assim, a constante n , gerada nessa isoterma, não reflete com precisão a energia de ligação entre adsorvato e adsorvente.

O valor de K_A indica a capacidade de adsorção da matriz, sendo que, valores entre 0 e 24 classificam a capacidade de adsorção como pequena, valores entre 25 e 49 como

média, valores entre 50 e 149 como grande, e acima de 150 como elevada (IBAMA, 1990, apud FALONE; VIEIRA, 2004). Os valores de K_A obtidos mostram que os adsorventes estudados possuem pequena capacidade de adsorção do 2,4-D, incluindo o CA, do qual se esperava um melhor desempenho de adsorção. Semelhante ao comportamento observado para os valores de n , pode-se verificar que os maiores valores de K_A , para CA e BC, foram em pH 3. Em relação aos valores de K_A obtidos para CC, assim como apontado anteriormente, não se pode levá-los em consideração, já que o modelo de Freundlich não foi eficaz em descrever esse processo.

As constantes de Q_M e b_A representam a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e a constante de adsorção, respectivamente, que podem ser obtidas a partir da isoterma de Langmuir (CRITTENDEN et al., 2005). De acordo com os valores apresentados na Tabela 3, pode-se notar que o carvão ativado apresentou melhor desempenho demonstrado tanto pelos valores de b quanto de Q_M . Dentre os valores de pH estudados para o carvão ativado, os valores de b mostram que o melhor desempenho foi na ordem pH 7 > pH 3 > pH 10, e os valores de Q_M mostram que o melhor desempenho foi na ordem pH 3 > pH 10 > pH 7. Em contrapartida, comparando-se esses valores com o Gráfico 14, nota-se que o melhor desempenho foi em pH 3, condizente com o perfil apontado pelos valores de Q_M . Tanto para BC quanto para CC, os valores de b indicaram um desempenho ruim de ambos no processo de adsorção. Os valores de Q_M para CC mostram um baixo desempenho desse adsorvente no processo, sendo que pH 3 > pH 7. O valor de Q_M para o pH 10 foi maior que nos outros pH's, porém foi desconsiderado devido ao baixo valor de R^2 , indicando que não houve boa linearidade entre o modelo de Langmuir e o processo estudado. Por essa mesma razão, não foram considerados para análise os valores de b e Q_M obtidos para BC.

A constante R_L , como citado anteriormente, pode ser obtida a partir das isotermas de Langmuir geradas e indica se o processo de adsorção é favorável ou não. Os valores de R_L obtidos para CA ficaram entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção 2,4-D/CA é favorável nos três pH's estudados. Os valores obtidos para BC indicam que apenas em pH 10 o processo de adsorção 2,4-D/BC seria favorável. Para os pH's 3 e 7, os valores obtidos foram maiores que 1, que significa que o processo não é favorável. Porém, deve-se levar em consideração que o modelo de Langmuir não foi

eficaz em descrever o processo de adsorção para BC, como visto anteriormente, portanto, esses valores de RL obtidos para BC não representam com exatidão o comportamento desse processo. Os valores obtidos para CC nos pH's 3 e 7 foram maiores que 1, indicando que o processo de adsorção nesses casos não é favorável. Para CC em pH 10, o valor de RL foi negativo, caracterizando uma inconsistência nos cálculos, que pode ser atribuída a que o modelo de Langmuir não foi eficaz em descrever o processo de adsorção para CC nesse pH, como observado no baixo valor de R^2 para essa isoterma (Gráfico 19). As Tabelas 4, 5 e 6, mostram as concentrações iniciais de 2,4-D utilizadas nos ensaios das isotermas, bem como a porcentagem de 2,4-D removida e os valores de $q_{A, MÁX}$ de Freundlich das matrizes estudadas, para fins de comparação de seus desempenhos na remoção de 2,4-D nos diferentes pH's estudados.

Tabela 4 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e $q_{A, MÁX}$ de Freundlich para 100 mg de CA, nos diferentes pH's estudados

| Matriz | pH 3 | | | pH 7 | | | pH 10 | | |
|--------|--------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------|
| | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) |
| Carvão | 25 | 100 | 90 | 25 | 100 | 94 | 25 | 100 | 73 |
| | 50 | 100 | | 50 | 95,1 | | 50 | 80 | |
| | 100 | 92,8 | | 100 | 92,7 | | 100 | 79 | |
| | 200 | 63,3 | | 200 | 72,9 | | 200 | 53 | |
| | 400 | 42,1 | | 400 | 35 | | 400 | 36 | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 5 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e $q_{A, MÁX}$ de Freundlich, para 100 mg borra de café, nos diferentes pH's estudados

| Matriz | pH 3 | | | pH 7 | | | pH 10 | | |
|---------------|--------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------|--------------------------------|----------------|------------------------|
| | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção (%) | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) |
| Borra de café | 25 | 9,12 | 17 | 25 | 1,52 | 18 | 50 | 0,71 | 23 |
| | 50 | 4,84 | | 50 | 2,85 | | 100 | 10,27 | |
| | 100 | 13,91 | | 100 | 11,12 | | 150 | 9,91 | |
| | 200 | 7,59 | | 200 | 6,05 | | 200 | 4,35 | |
| | 400 | 8,04 | | 400 | 6,07 | | 400 | 7,59 | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6 – Concentrações iniciais de 2,4-D, porcentagens de remoção e $q_{A, MÁX}$ de Freundlich, para 100 mg de CC, nos diferentes pH's estudados

| Matriz | pH 3 | | | pH 7 | | | pH 10 | | |
|---------------|--------------------------------|--------------|------------------------|--------------------------------|--------------|------------------------|--------------------------------|--------------|------------------------|
| | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção % | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção % | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) | [2,4-D] _i (mg/L) | Remoção % | $q_{A, MÁX}$ (mg/g) |
| Casca de café | 25 | 0 | 2,1 | 25 | 0 | 1,5 | 25 | 0 | 4,4 |
| | 50 | 0 | | 50 | 0 | | 50 | 0 | |
| | 100 | 6,63 | | 100 | 1,92 | | 100 | 5,14 | |
| | 150 | 2,54 | | 150 | 0,48 | | 200 | 0,48 | |
| | 200 | 1,45 | | 200 | 0,11 | | 400 | 7,49 | |

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de $q_{A, MÁX}$, apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6, seguem a ordem CA > BC > CC, respectivamente. Observa-se que a discrepância desses valores entre as matrizes se reflete experimentalmente, como esperado, já que a área superficial das matrizes também segue a ordem CA > BC > CC. Porém, entre os pH's estudados para cada matriz, pode-se observar que os valores que $q_{A, MÁX}$ não indicam com precisão o pH de melhor desempenho de remoção do 2,4-D para BC e CC, uma vez que houve maior remoção em pH 3 para ambos e o valor de $q_{A, MÁX}$ indicou maior capacidade de remoção para pH 10.

A partir das porcentagens de remoção demonstradas nas tabelas acima, pode-se observar para CA que, nas concentrações iniciais de 2,4-D de 25, 50 e 100 mg/L, a taxa de remoção para cada pH estudado foi na ordem pH 3 > pH 7 > pH 10. Para a concentração de 200 mg/L de 2,4-D, a remoção foi na ordem pH 7 > pH 3 > pH 10. Por último, para a concentração de 400 mg/L, a taxa de remoção foi na ordem pH 3 > pH 10 > pH 7. No geral, verifica-se que em meio ácido (pH 3) ocorre maior remoção de 2,4-D quando comparado às outras faixas de pH. Verifica-se ainda que, uma vez que a massa de adsorvente foi mantida, variando-se a concentração de adsorvato, o processo de adsorção do 2,4-D em CA seguiu o pressuposto de que, quanto menor a massa de adsorvato utilizada, maior a taxa de remoção pelo adsorvente.

Os valores de remoção de 2,4-D obtidos para BC apontam que, para os diferentes pH's estudados, o desempenho na remoção se deu na ordem pH 3 > pH 7 > pH 10 para as concentrações iniciais de 2,4-D de 25, 50, 100 e 200 mg/L. Para a concentração de 400 mg/L o desempenho na remoção seguiu a ordem

pH 3 > pH 10 > pH 7. Observa-se ainda que, para BC, a remoção foi de maior porcentagem para a concentração de 100 mg/L de 2,4-D em todos os pH's estudados.

Os valores obtidos para CC mostram que, para as concentrações iniciais de 2,4-D de 25 e 50 mg/L, não foi possível detectar remoção em nenhum dos pH's estudados, possivelmente por interferência de outros compostos inerentes ao adsorvente no momento da leitura de absorbância, que pôde ser observada através dos valores dos brancos correspondentes. Para as concentrações de 100 e 200 mg/L o desempenho de remoção seguiu a ordem pH 3 > pH 10 > pH 7. Para a concentração de 150 mg/L de 2,4-D a ordem de remoção foi pH 3 > pH 7. Dentre as concentrações citadas acima, a de 100 mg/L, semelhantemente a BC, apresentou maior taxa de remoção em todos os pH's estudados.

De um modo geral, o melhor desempenho de adsorção nos pH's 3 e 7 pode ser explicado devido ao caráter básico dos adsorventes estudados, observado através dos valores de PCZ obtidos, acima de 8 para todas as matrizes. Como dito anteriormente, quando o pH do meio é mais baixo que o PCZ do material, este se comporta como uma superfície positiva que, portanto, atrairá espécies de carga negativa presentes no meio. A forma aniônica do 2,4-D, por sua vez, representa essa espécie de carga negativa presente no meio já que, enquanto molécula, é um ácido forte e está presente majoritariamente na sua forma ionizada em meio aquoso, liberando íons H^+ e $2,4-D^-$. Explica-se então o desempenho de adsorção mais baixo em pH 10, pois nesse pH as superfícies dos adsorventes estudados se apresentavam carregadas positivamente, de modo que a remoção de 2,4-D, observada nos experimentos realizados, pode ser atribuída a outros tipos de interações entre adsorvato e adsorvente.

6. CONCLUSÃO

Através da análise de MEV foi possível verificar a morfologia superficial dos adsorventes estudados, que se mostrou heterogênea, com reentrâncias, cavidades e fissuras em todas as imagens observadas, com a diferença de partículas de menor tamanho e morfologia menos densa para os materiais carbonizados, em relação à borra e casca de café *in natura*.

A análise de Termogravimetria possibilitou a determinação do teor de umidade dos materiais estudados, sendo que, a casca de café *in natura* foi a única matriz que apresentou teor de umidade acima do recomendado pela AWWA (2005), que é de 8%.

O ponto de carga zero indicou que a borra e a casca de café *in natura* possuem caráter mais ácido, em que suas cargas superficiais foram neutralizadas em pH próximo de 6 para ambas. Já o carvão ativado, a borra e a casca carbonizadas, possuem caráter mais básico, já que suas cargas superficiais foram neutralizadas na faixa de pH entre 8 e 9.

Para o carvão ativado analisado, a área superficial específica foi de 573,02 m²/g, para a borra de café carbonizada foi de 273,6 m²/g, e para a casca de café carbonizada foi de 1,55 m²/g.

Os ensaios de adsorção de 2,4-D realizados com CA, BC e CC nos pH's 3, 7 e 10, geraram isotermas às quais foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Os ensaios para CA foram descritos satisfatoriamente pelos dois modelos, enquanto que, para BC, o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o processo e, para CC, o modelo de Langmuir.

Os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos matemáticos às isotermas apontaram desempenho de adsorção na ordem CA >> BC > CC, sendo que, para BC e CC o processo de adsorção não pode ser considerado favorável. Entre os pH's estudados, no geral, foram obtidos melhores perfis de remoção de 2,4-D em pH 3 para todos os adsorventes utilizados, uma vez que, nesse valor de pH, as superfícies de CA, BC e CC se encontram carregadas positivamente, aumentando a interação com a espécie aniônica do 2,4-D, que é a espécie que se deseja remover nos processos estudados.

De modo geral, pode-se concluir que a borra e a casca de café *in natura* não são comparáveis ao carvão ativado na eficácia para remoção do 2,4-D em meios aquosos. Já a borra e a casca de café carbonizadas possuem potencial para remoção de 2,4-D, porém com desempenho muito inferior ao do carvão ativado, que representou o tratamento que é geralmente utilizado para a remoção de microcontaminantes da água. Adicionalmente, os resultados obtidos indicam que, em meios aquosos de pH ácido, o 2,4-D pode ser removido com mais eficiência, quando se compara a pH's maiores, por adsorventes de caráter básico.

Por fim, apesar de não se apresentarem como bons adsorventes do 2,4-D, observou-se que a borra e a casca de café possuem potencial como precursores de carvão ativado, como foi verificado através das análises de TG e área superficial específica (BET).

7. RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se proceder à ativação da borra e da casca de café, determinar as melhores condições para isso e estudar a utilização desses materiais como adsorventes para a remoção do 2,4-D.

REFERÊNCIAS

ADANS, M. R.; DOUGAN, W. **Waste products – coffee technology**. 1. ed. London: Elsevier Applied Science, 1985.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografias autorizadas, D-27- 2,4-D**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bdea3b804745780e857bd53fbc4c6735/D27++24-D.pdf?MOD=AJPERES&useDefaultText=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 29 mar. 2018.

ALI, Imran; ASIM, Mohd.; KHAN, Tabrez A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 113, p. 170-183, dez. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>>

ALVES, Cibele Cristina de Oliveira. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 2012. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-8Z7PQF/tese_cibele_c._o_alves_2012.pdf?sequence=1>. Acesso em: 20 jun. 2017.

AL-ZABEN, M.I.; MEKHAMER, W.K. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, Arábia Saudita, p. 1523-1529, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.003>>.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water Treatment Plant Design**. 4. ed. EUA: McGraw-Hill, 2005. p. 972

ESTATÍSTICAS. Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC). Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 09 mar. 2017

HISTÓRIA. Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC). Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 09 mar. 2017

FABRICAÇÃO. Associação Brasileira da Indústria do Café Solúvel (ABICS). Disponível em: <<http://www.abics.com.br/fabricacao/>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

AZOUAOU, N. *et al.* Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 126-134, dez. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.014>>.

BADOCHA, T. E.; COSTA, R. S. C.; LEÔNIDAS, F. C. Casca de café: um importante insumo para agricultura orgânica. In: SIMPÓSIO DE PESQUISA DOS CAFÉS DO

BRASIL E WORKSHOP INTERNACIONAL DE CAFÉ & SAÚDE, 3, 2003, Porto Seguro. **Anais eletrônicos...** Disponível em <<http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123456789/1581?show=full>>. Acesso em: 14 mar 2017.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. **Active Carbon**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. New York: CRC Press, 2005. 487p.

BRASIL, **Lei nº 7082, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 12 de julho de 1989.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Agrotóxicos**. 2017. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357 23 de Janeiro 2005**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2017

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396 03 de abril 2008**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2017

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 2914, de 12/12/2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. **Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992**. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs1/1992/prt0003_16_01_1992.html>

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos (VSPEA)**. 2017. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/o-ministerio/principal/leia-mais-o-ministerio/1129-secretaria-svs/vigilancia-de-a-a-z/agrotoxicos/l2-agrotoxicos/18505-vigilancia-em-saude-de-populacoes-expostas-a-agrotoxicos-vspea>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Agrotóxicos**. 2017. Disponível em: <<http://portalsaude.saude.gov.br/index.php/o-ministerio/principal/secretarias/svs/agrotoxicos>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

BUENO, M. Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento**: Avaliação em escola de

Bancada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CARVALHO, M. S. et al. Estudo da casca/palha de café como adsorvente do corante têxtil Sudan III. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21. 2016, Fortaleza. **Proceedings...** Fortaleza: Cobeq, 2016. p. 1 - 8. Disponível em: <<http://galoa-proceedings--cobeq-2016-38569-avaliacao-do-pot.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

CASSAL, Vivian B. et al. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 437-445, 7 abr. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5902/2236117012498>>.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL (São Paulo) (Ed.). **Curiosidades**. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br/sobre-o-cafe/curiosidades/>>. Acesso em: 05 abr. 2017.

COSTA, R. S. C. da; TOWNSEND, C. R., LEÔNIDAS, F. das C. **Diversas utilidades da casca de café**. Porto Velho: Embrapa Rondônia, 2001. 1 folder.

CRESWELL, John W. **PROJETO DE PESQUISA: MÉTODOS QUALITATIVO, QUANTITATIVO E MISTO**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. Pág 37.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0001-8686\(00\)00082-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0001-8686(00)00082-8)>.

DE MARIA, Carlos A. B.; MOREIRA, Ricardo F. A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 1, p. 99-105, jan. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000100021&script=sci_abstract&tlng=ES>. Acesso em: 03 jul. 2018.

DERYLO-MARCZEWSKA, Anna et al. Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 327, n. 1-3, p. 1-8, set. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708003567?via=ihub>>. Acesso em: 27 mar. 2018.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.2.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Acompanhamento da Safra Brasileira - Café**. Brasil: Companhia Nacional de Abastecimento, 2016. Disponível em: <http://www.sapc.embrapa.br/arquivos/consorcio/levantamento/Boletim_cafe_maio_2016.pdf>. Acesso em: 09 mar. 2017.

EUROPEAN COMMISSION (EC). **Council Directive 98/83/EC, 1998**. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>> Acesso em: 29 mar. 2018.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, 2004.

FONSECA, A.C.C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais). Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FRANCA, Adriana S.; OLIVEIRA, Leandro S.; FERREIRA, Mauro E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 267-272, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.017>>.

GAO, Ying et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, v. 58, p. 376-383, set. 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544213005215>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

GARCIA-PEREZ, Manuel et al. Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers during the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 2022-2032, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef7007634>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

GONÇALVES, Maraísa et al. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. **Journal Of Environmental Management**, v. 127, p. 206-211, set. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.017>>.

GUO, Shusen *et al.* Influence of surface morphology on adsorption of potassium stearate molecules on diamond-like carbon substrate: A molecular dynamics study. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 708-717, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218303829>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

HEALTH CANADA (HC). **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality**. 4. ed., v.1, 2010. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf> Acesso em: 29 mar. 2018.

IBAMA. **Vendas por Classes de Usos dos Produtos Formulados**. Brasília: Ibama, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2015.

ISLAM, Faisal *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, v. 111, p. 332-351, fev. 2018.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412017315313>. Acesso em: 20 mar. 2018.

ISMAIL, B.; PRAYITNO, S.; TAYEB, M. Contamination of rice field water with sulfonylurea and phenoxy herbicides in the Muda Irrigation Scheme, Kedah, Malaysia. **Environmental Monitoring Assessment**, n. 187, p. 406-414, jun. 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10661-015-4600-9.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2018.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2. ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

IUPAC. International Union Of Pure And Applied Chemistry. **Reporting physisorption data for gas/solid systems**: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure And Applied Chemistry, Great Britain, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1984. Disponível em: <http://media.iupac.org/publications/pac/1985/pdf/5704x0603.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2018.

JAGUARIBE, E. F. *et al.* The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babacu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005.

KANTE, Karifala *et al.* Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H₂S separation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201-202, p. 141-147, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.053>.

KELKAR, Shantanu *et al.* Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 137, p. 170-178, set. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382015001502?via=ihub>. Acesso em: 19 fev. 2018.

KIM, T. Y.; KIM, S. J.; CHO, S. Y. Adsorption and separation characteristics of herbicides onto activated carbon. **Adsorption**, v. 11, p. 217-221, 2005.

LESUEUR, C., PFEFFER, M., FUERHACKER, M. Photodegradation of phosphonates in water. **Chemosphere** 59, 685-691. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.049>.

LIANG, Xiaoyi; CHI, Junjie; YANG, Zhen. The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 262, p. 77-88, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181117304122>. Acesso em: 07 mar. 2018.

M., Evy Alice Abigail; CHIDAMBARAM, Ramalingam. Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 92, p. 97-105, jul. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.020>.

MAILLER, R. *et al.* Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102-1109, mar. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716300185#bib0045>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill International Editions, 5. ed., 1993.

MCCUSKER, L. B. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts. **Pure And Applied Chemistry: IUPAC**, Zurique, v. 73, n. 2, p. 381-394. 2001. Disponível em: <<https://www.iupac.org/publications/pac/pdf/2001/pdf/7302x0381.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2017.

MUSBAH, I. CICÉRON, D.; SABONI, A.; ALEXANDROVA, S. Retention of pesticides and metabolites by nanofiltration by effects of size and dipole moment. **Desalination**, n. 313, p. 51-56, 2013.

MWH. **Water Treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2. ed. USA, 2005, 1968 p.

NABAIS, João M. Valente *et al.* Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 3, p. 262-268, mar. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382007002500>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* Estudo da utilização da palha de café como adsorvente de resíduos oleosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis: Cobeq, 2014. p. 1 - 8. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineering/proceedings/cobeq2014/0848-23333-157229.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

NIZAMUDDIN, Sabzoi *et al.* Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. **Fuel**, v. 163, p. 88-97, jan. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115008662>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

OLIVEIRA, Leandro S. *et al.* Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 155, n. 3, p. 507-512, jul. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>>.

OLIVEIRA, Thiago Fortaleza de. **Tratamento de água para abastecimento público por sistema de separação por membrana de ultrafiltração: estudo de caso na ETA Alto da Boa Vista (São Paulo, SP)**. 2010. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-16082010-145800/pt-br.php>>. Acesso em: 18 jul. 2017.

OLIVEIRA, Waleska E. et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, abr. 2008.

ORSINI, Rosely dos Reis. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio**. 2012. 159 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.

PALA, Mehmet *et al.* Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 255-262, jun. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414003575?via=ihub>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

PAVLOVIĆ, Marija D. *et al.* Rapid cationic dye adsorption on polyphenol-extracted coffee grounds: A response surface methodology approach. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1691-1699, jul. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107013003295?via=ihub>>. Acesso em: 17 fev. 2018.

PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2008.

PLAZA, M.G. *et al.* Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, [s.l.], v. 99, p. 272-279, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>>.

QADA, Emad N. E.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam-activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 103-110, nov. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003196>>. Acesso em: 07 mar. 2018.

RAMALHO, E.M.R. **Adsorção multicomponente de fenóis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 1993.

REIS, Dariene P. dos. **Ultrafiltração aplicada à remoção do agrotóxico glifosato e do seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. 2015. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

RODEA-PALOMARES, Ismael *et al.* Effect of PFOA/PFOS pre-exposure on the toxicity of the herbicides 2,4-D, Atrazine, Diuron and Paraquat to a model aquatic photosynthetic microorganism. **Chemosphere**, v. 139, p. 65-72, nov. 2015. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515005597?via=ihub>>. Acesso em: 21 mar. 2018.

RONIX, Amanda et al. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4841-4849, out. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717304190>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

SALAME, Issa I.; BANDOSZ, Teresa J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307-312, ago. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970300420X>>. Acesso em: 06 mar. 2018.

SALMAN, J.M.; HAMEED, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, n. 256, p. 129-135, 2010.

SENS, M. L. et al. Remoção e Transformação de Agrotóxicos. In: PÁDUA, Valter Lúcio de et al. **PROSAB 5: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: Abes, 2009. p. 196-209. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_1.pdf>. Acesso em: 27 mar. 2017.

SHEN, K.; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 120-127, jan. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.005>>.

SOARES, Evaldo Rodrigues et al. Cinza e carbonato de cálcio na mitigação de drenagem ácida em estéril de mineração de carvão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, n. 1, p. 171-181, fev. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832006000100017>. Acesso em: 25 jun. 2018.

TANG, Xiangyu; ZHU, Bo; KATOU, Hidetaka. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 3, p. 351-361, mar. 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742\(11\)60753-5](http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742(11)60753-5)>.

TOKIMOTO, Toshimitsu et al. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 56-61, jan. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.083>>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION (USEPA). **National Primary Drinking Water Regulations** 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf> Acesso em: 29 mar. 2018.

VALDÉS, H. *et al.* Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. **Langmuir**, v. 18, n. 6, p. 2111-2116, mar. 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la010920a>>.

VEDENYAPINA, M. D. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on activated carbon. **Solid Fuel Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 115-121, mar. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3103/s0361521917020100>>.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E; FARIA, M. V. C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed., v.1, 2011. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2018.

APÊNDICE A – VALORES DE CONCENTRAÇÃO FINAL DE 2,4 –D OBTIDOS PARA CADA CONDIÇÃO PRELIMINAR ESTUDADA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Tabela A1 – Estudo do tempo de equilíbrio com concentração inicial de 2,4-D de 100 mg/L

| Tempo (h) | Leitura da concentração final média de 2,4-D mg/L | | |
|-----------|---|-----------------|-----------------|
| | Carvão ativado | Borra in natura | Casca in natura |
| 4 h | 24,21 | 112,9 | 147,44 |
| 28 h | 23,04 | 133,81 | 143,99 |
| 48 h | 24,7 | 127,99 | 150,8 |
| 72 h | 23,67 | - | 136,13 |

Tabela A2 – Estudo de tempo de equilíbrio para BC e CC com concentração inicial de 2,4-D de 100 mg/L

| Tempo (h) | Leitura da [] final média de 2,4-D (mg/L) | |
|-----------|--|-------------------|
| | Borra carbonizada | Casca carbonizada |
| 2 h | 96,2 | 123,91 |
| 4 h | 94,23 | 125,51 |
| 6 h | 93,62 | 124,65 |

Tabela A3 – Estudo de tempo e temperatura de carbonização da borra e da casca de café com concentração inicial de 2,4-D de 100 mg/L

| Temperatura/ tempo de carbonização | Leitura da concentração final média de 2,4-D mg/L | |
|--|---|------------------|
| | Borra de café | Casca de café |
| 300°C/1 h | 98,08 | 261,23 |
| 300°C/2 h | 101,51 | 141,47 |
| 500°C/1 h | 91,98 | 97,71 |

Tabela A4 – Estudo para determinar influência do tamanho de partícula na remoção de 2,4-D com concentração inicial de 100 mg/L

| Tamanho de partícula | Leitura da concentração final média de 2,4-D mg/L | |
|------------------------------|---|-------------------|
| | Borra carbonizada | Casca carbonizada |
| Macerado (<180 µm) | 90,10748 | 93,78554 |
| Sem redução | 91,41662 | 95,96744 |

Tabela A5 – Estudo para determinar massa de adsorvente com maior adsorção de 2,4-D com concentração inicial de 100 mg/L

| Massa de adsorvente (mg) | Leitura da concentração média final de 2,4-D (mg/L) | |
|--------------------------|---|-------------------|
| | Borra carbonizada | Casca carbonizada |
| 100 | 90,1 | 93,78 |
| 250 | 90,43606 | 93,74734 |
| 500 | 88,59646 | 97,6105 |
| Branco 100 | 1,02 | -1,09 |
| Branco 250 | 31,93 | 1,89 |
| Branco 500 | 31,57 | 7,4 |

APÊNDICE B – DADOS BRUTOS DE ISOTERMAS OBTIDAS PARA ADSORÇÃO DE 2,4-D EM CARVÃO ATIVADO, BORRA E CASCA DE CAFÉ

Tabela B1 – Dados de isoterma de adsorção de CA em pH 3

| Carvão pH 3 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | -2,84 | 13,92 | 111,36 | -0,20 | - | 1,14 |
| 0,1 | 50 | -0,36 | 25,18 | 100,72 | -0,01 | - | 1,40 |
| 0,1 | 100 | 7,17 | 46,41 | 92,83 | 0,15 | 0,86 | 1,67 |
| 0,1 | 200 | 73,34 | 63,33 | 63,33 | 1,16 | 1,86 | 1,80 |
| 0,1 | 400 | 231,35 | 84,32 | 42,16 | 2,74 | 2,36 | 1,93 |

Tabela B2– Dados de isoterma de adsorção de CA em pH 7

| Carvão pH 7 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | -0,32 | 12,66 | 101,27 | -0,02 | - | 1,10 |
| 0,1 | 50 | 2,42 | 23,79 | 95,15 | 0,10 | 0,38 | 1,38 |
| 0,1 | 100 | 7,33 | 46,33 | 92,67 | 0,16 | 0,86 | 1,67 |
| 0,1 | 200 | 54,26 | 72,87 | 72,87 | 0,74 | 1,73 | 1,86 |
| 0,1 | 400 | 259,96 | 70,02 | 35,01 | 3,71 | 2,41 | 1,84 |

Tabela B3 – Dados de isoterma de adsorção de CA em pH 10

| Carvão pH 10 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | -0,69 | 12,84 | 102,76 | -0,05 | - | 1,11 |
| 0,1 | 50 | 9,98 | 20,01 | 80,04 | 0,50 | 1,00 | 1,30 |
| 0,1 | 100 | 20,94 | 39,53 | 79,06 | 0,53 | 1,32 | 1,60 |
| 0,1 | 200 | 93,82 | 53,09 | 53,09 | 1,77 | 1,97 | 1,72 |
| 0,1 | 400 | 256,32 | 71,84 | 35,92 | 3,57 | 2,41 | 1,86 |

Tabela B4 – Dados de isoterma de adsorção de BC em pH 3

| Borra pH 3 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|-------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | 22,72 | 1,14 | 9,12 | 19,93 | 1,36 | 0,057 |
| 0,1 | 50 | 47,57 | 1,21 | 4,84 | 39,28 | 1,68 | 0,08 |
| 0,1 | 100 | 86,08 | 6,96 | 13,91 | 12,37 | 1,93 | 0,84 |
| 0,1 | 200 | 184,81 | 7,59 | 7,59 | 24,33 | 2,27 | 0,88 |
| 0,1 | 400 | 367,72 | 16,14 | 8,07 | 22,78 | 2,57 | 1,21 |

Tabela B5 – Dados de isoterma de adsorção de BC em pH 7

| Borra pH 7 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | 24,62 | 0,19 | 1,52 | 129,32 | 1,39 | -0,72 |
| 0,1 | 50 | 48,57 | 0,71 | 2,85 | 68,17 | 1,69 | -0,15 |
| 0,1 | 100 | 88,88 | 5,56 | 11,12 | 15,99 | 1,95 | 0,74 |
| 0,1 | 200 | 187,89 | 6,05 | 6,05 | 31,04 | 2,27 | 0,78 |
| 0,1 | 400 | 375,70 | 12,15 | 6,07 | 30,92 | 2,57 | 1,08 |

Tabela B6 – Dados de isoterma de adsorção de BC em pH 10

| Borra pH 10 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 50 | 49,64 | 0,18 | 0,71 | 280,23 | 1,70 | -0,75 |
| 0,1 | 100 | 89,72 | 5,14 | 10,27 | 17,46 | 1,95 | 0,71 |
| 0,1 | 150 | 135,13 | 7,43 | 9,91 | 18,18 | 2,13 | 0,87 |
| 0,1 | 200 | 191,30 | 4,35 | 4,35 | 43,99 | 2,28 | 0,64 |
| 0,1 | 400 | 369,65 | 15,17 | 7,59 | 24,36 | 2,57 | 1,18 |

Tabela B7 – Dados de isoterma de adsorção de CC em pH 3

| Casca pH 3 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | 29,58 | -2,29 | -18,34 | -12,90 | 1,47 | - |
| 0,1 | 50 | 54,32 | -2,16 | -8,64 | -25,15 | 1,73 | - |
| 0,1 | 100 | 93,36 | 3,32 | 6,64 | 28,13 | 1,97 | 0,52 |
| 0,1 | 150 | 146,18 | 1,91 | 2,54 | 76,53 | 2,16 | 0,28 |
| 0,1 | 200 | 197,09 | 1,45 | 1,45 | 135,65 | 2,29 | 0,16 |

Tabela B8 – Dados de isoterma de adsorção de CC em pH 7

| Casca pH 7 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) CA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | 33,04 | -4,02 | -32,16 | -8,22 | 1,52 | - |
| 0,1 | 50 | 57,04 | -3,52 | -14,07 | -16,21 | 1,76 | - |
| 0,1 | 100 | 98,08 | 0,96 | 1,92 | 102,20 | 1,99 | -0,02 |
| 0,1 | 150 | 149,28 | 0,36 | 0,48 | 415,77 | 2,17 | -0,44 |
| 0,1 | 200 | 199,78 | 0,11 | 0,11 | 1837,1 | 2,30 | -0,96 |

Tabela B9 – Dados de isoterma de adsorção de CC em pH 10

| Casca pH 10 | | | | | | | |
|---------------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------|--------|--------|--------|
| Massa de carvão (g) | Concentração inicial de 2,4 D (mg/L) | Concentração final média de 2,4 D (mg/L) CA | Concentração de equilíbrio (mg/g) qA | Remoção (%) | CA/qA | log CA | log qA |
| 0,1 | 25 | 25,66 | -0,33 | -2,62 | -78,12 | 1,42 | - |
| 0,1 | 50 | 51,79 | -0,90 | -3,59 | -57,66 | 1,71 | - |
| 0,1 | 100 | 94,85 | 2,57 | 5,15 | 36,85 | 1,98 | 0,41 |
| 0,1 | 200 | 199,04 | 0,48 | 0,48 | 413,78 | 2,30 | -0,32 |
| 0,1 | 400 | 370,02 | 14,99 | 7,49 | 24,68 | 2,57 | 1,18 |