



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

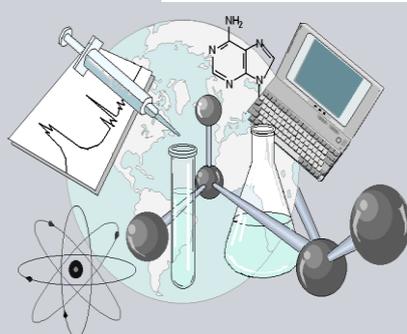


CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Otimização de síntese de hidrocarvão de cascas de café e sua
aplicação em estudos de adsorção**



Dissertação apresentada por
Amanda Ronix Pereira ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química

**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMANDA RONIX PEREIRA

**OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE HIDROCARVÃO DE CASCAS DE CAFÉ E
SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO**

Maringá
2016

AMANDA RONIX PEREIRA

**OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE DE HIDROCARVÃO DE CASCAS DE CAFÉ E
SUA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Vítor de Cinque Almeida (DQI-UEM).

Maringá
2016



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por Amanda Ronix Pereira, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 01 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Jesus Vergilio Visentainer
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Gilberto Abate
Membro - UFPR

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P436o Pereira, Amanda Ronix
Otimização de síntese de hidrocarvão de cascas de
café e aplicação em estudos de adsorção / Amanda
Ronix Pereira. -- Maringá, 2016.
76 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Hidrocarvão - Casca de café. 2. Corantes. 3.
Adsorção. I. Almeida, Vitor de Cinque, orient. II.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed.543.02

ECSL-003196

*Dedico este trabalho ao meu esposo
Tiago e aos meus pais, José Carlos e
Zenilda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter conduzido e iluminado meus caminhos e em especial por ter me dado forças para concluir mais essa etapa de minha caminhada.

Ao meu esposo Tiago, que foi quem mais me apoiou e trabalhou comigo para que esse sonho se tornasse realidade, agradeço pela sua paciência e bondade.

Aos meus pais, José Carlos e Zenilda, por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Ao professor Dr. Vitor de Cinque Almeida, pela confiança, orientação e dedicação, agradeço por executar seu trabalho de maneira tão motivadora e contagiante.

Aos amigos e colegas de laboratório, por toda a ajuda, paciência e compreensão.

Ao Grupo Construserv, pela compreensão por todas as horas que necessitei dedicar a esse trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá, ao programa de Pós-Graduação em Química, aos professores e funcionários.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos. ”

Isaac Newton

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Cascas de café.

Figura 2. Estrutura molecular do corante Azul de Metileno.

Figura 3. Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: adaptado Teixeira et al., 2001.

Figura 4. Mini autoclaves constituídas de reator de aço inoxidável e recipiente de Teflon[®].

Figura 5. Gráfico da correlação entre os valores preditos e os valores experimentais.

Figura 6. Análise da distribuição dos resíduos.

Figura 7. Superfícies de resposta tridimensional para $\ln S_{BET}$: (a) razão água:precursor e temperatura, (b) temperatura e tempo, (c) razão água:precursor e tempo.

Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o HC_{ot} .

Figura 9. Distribuição de tamanho de poros para o HC_{ot} .

Figura 10. Espectros FT-IR para o HC_{ot} e o precursor.

Figura 11. Micrografias obtidas para a casca de café (a) e o HC_{ot} (b).

Figura 12. Curvas de TG e DTG do precursor *in natura* (a) e do HC_{ot} (b).

Figura 13. pH no ponto de carga zero para o HC_{ot} .

Figura 14. Quantidade adsorvida de AM em função do pH.

Figura 15. Cinética de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para as concentrações iniciais de Azul de Metileno de 100 mg L^{-1} (a), 300 mg L^{-1} (b) e 500 mg L^{-1} (c).

Figura 16. Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (a) e fator de separação do ajuste de Langmuir (b).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores independentes e suas variáveis reais e codificadas.

Tabela 2. Matriz experimental do planejamento do composto central rodável juntamente com os valores de S_{BET} e y_I ($\ln S_{\text{BET}}$).

Tabela 3. Análise de variância dos fatores x_1 , x_2 e x_3 .

Tabela 4. Análise da variância do modelo de regressão quadrática.

Tabela 5. Condições de otimização sugeridas pelo software Design Expert® e verificação do modelo.

Tabela 6. Comparação entre a área superficial do HC_{ot} com hidrocarvões descritos na literatura.

Tabela 7. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.

Tabela 8. Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
ANOVA	Análise de variância
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão ativado
CCR	Planejamento composto central rodável
CH	Carbonização hidrotermal
DR	Dubinin-Raduschkevich
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HC _{ot}	Hidrocarvão obtido nas condições otimizadas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSR	Metodologia de superfície de resposta
pH _{PCZ}	pH no ponto de carga zero
S _{BET}	Área superficial obtida pela isoterma de BET
TGA-DTG	Termogravimetria e termogravimetria diferencial

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
β	Taxa de dessorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
b_o	Média das respostas
b_i	Termo linear
b_{ii}	Termo quadrático
b_{ij}	Termo relacionado ao efeito de interação entre as variáveis
C_0	Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1})
C_e	Concentração do adsorbato na fase fluida (mg L^{-1})
$d_{\text{médio}}$	Diâmetro médio das esferas (μm)
d_p	Diâmetro médio dos poros (nm)
E	Energia livre média da adsorção por molécula do adsorbato (KJ mol^{-1})
ε	Potencial de Polanyi
h_0	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_1	Constante do modelo de pseudo primeira ordem (L min^{-1})
k_2	Constante do modelo de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_{DR}	Constante referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
K_F	Constante de Freundlich (L mg^{-1})

K_L	Constante de Langmuir ($L\ mg^{-1}$)
m	Massa do adsorvente (g)
N	Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$)
n_{fat}	Número de ensaios do planejamento fatorial 2^3
n_F	Constante de Freundlich referente à intensidade da adsorção
P	Pressão na qual o gás é adsorvido (mmHg)
P^0	P^0 é pressão de saturação do adsorbato gasoso (mmHg)
P/P^0	Pressão relativa do adsorbato
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
$q_{e,exp}$	Quantidade experimental adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
q_m	Quantidade de adsorbato em monocamada adsorvida ($mg\ g^{-1}$)
Q_m	Capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t ($mg\ g^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ideais ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação de Langmuir
t	Tempo (h) e (min)
T	Temperatura (K) e ($^{\circ}C$)

V	Volume total da solução (L)
V_a	Volume do gás adsorvido (cm^3) à pressão P
V_m	Volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3)
V_M	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_T	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_μ	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
x_1	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
x_2	Tempo (min)
x_3	Razão água: precursor (v: m)
X_I	Valores reais
X_o	Valores de cada fator no ponto central
y_i	Resposta analisada

RESUMO

A carbonização hidrotermal (CH) é um processo termoquímico de conversão da matéria-prima orgânica no produto sólido rico em carbono, denominado de hidrocarvão. Esta técnica tem sido utilizada como uma via de síntese alternativa, ambientalmente e energeticamente vantajosa, em comparação com a tradicional pirólise. O objetivo deste trabalho foi realizar a síntese do hidrocarvão da casca café (*Coffea arabica L.*). A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi empregada para otimizar as condições para a obtenção de maior área superficial, investigando três fatores (temperatura, tempo e razão de preparo água:precursor). Os resultados obtidos a partir da MSR foram: 210 °C de temperatura, tempo de 243 min e razão água precursor de 3,41 (v:m), que resultou em uma área superficial 31,3 m² g⁻¹. O hidrocarvão obtido no ponto ótimo foi caracterizado utilizando diferentes técnicas como MEV, FT-IR, TGA, isothermas de adsorção e dessorção de N₂ e pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). O hidrocarvão obtido nas condições ótimas de preparo foi utilizado em estudos de adsorção do corante azul de metileno, em que o modelo cinético de Elovich foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção do corante. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, o qual apresentou valores máximos de capacidade de adsorção de aproximadamente 35 mg g⁻¹.

Palavras chave: Hidrocarvão, metodologia de superfície de resposta, adsorção, corantes.

ABSTRACT

The hydrothermal carbonization is a thermochemical process for converting feedstock organic solid product rich in carbon, called hydrochar. This technique has been used as an alternative route of synthesis and energy environmentally advantageous compared with traditional pyrolysis. The objective of this work was the synthesis of the hydrochar coffee husk (*Cofee arabica L.*). The response surface methodology (RSM) was employed to optimize the conditions for obtaining higher surface area, investigating three factors (temperature, time and preparation ratio for water: precursor). The results obtained from the RSM were: 210 ° C, 243 min time precursor and water ratio of 3.41 (v: m) which resulted in a surface area 31.3 m² g⁻¹. The hydrochar obtained at the optimum point was characterized using different techniques such as SEM, FT-IR, TGA, isotherms adsorption and desorption of N₂ and pH at the point zero charge (pH_{PZC}). The hydrochar obtained under optimal conditions of preparation has been used in studies adsorption of methylene blue dye in the kinetic model was Elovich that best described the dye adsorption kinetics. The isotherm model that best fit the experimental data was the Langmuir, which showed maximum values of adsorption capacity of approximately 35 mg g⁻¹.

Keywords: Hydrochar, response surface methodology, adsorption, dye.

Sumário

1. Introdução	2
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Materiais carbonáceos	5
2.2. Carbonização hidrotermal.....	6
2.3. Resíduos agro industriais-cascas de café	7
2.4. Metodologia de superfície de resposta	9
2.5. Corantes	11
2.6. Adsorção.....	12
2.7. Cinética de adsorção.....	13
2.7.1. Modelo cinético de pseudo primeira ordem.....	13
2.7.2. Modelo cinético de pseudo segunda ordem	14
2.7.3. Modelo cinético de Elovich.....	14
2.8. Isotermas de adsorção.....	15
2.8.1 Modelo de Langmuir	16
2.8.2. Modelo isoterma de Freundlich	17
2.8.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	18
3. Objetivos	18
3.1. Objetivos geral.....	18
3.2. Objetivos específicos.....	19
4. Materiais e métodos	19
4.1. Precursor e análise centesimal.....	19
4.2. Preparação dos hidrocarvões	19
4.3. Planejamento experimental.....	20
4.4. Área superficial BET	22
4.5. Caracterização do hidrocarvão obtido nas condições ótimas (HC_{ot}) Erro! Indicador não definido.	
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	22
4.5.3. Análise termogravimétrica	22
4.5.4. pH no ponto de carga zero	23
4.6. Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM).....	23
4.6.1. Avaliação do efeito do pH na adsorção	23
4.6.2. Cinéticas de adsorção	24

4.6.3. Isotermas de adsorção	24
4.6.4. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos	25
5. Resultados e discussão	25
5.1. Análise centesimal	25
5.2. Metodologia de superfície de resposta e ajuste do modelo	25
5.3. Análise de variância (ANOVA)	27
5.4. Superfícies de resposta	31
5.5. Otimização das condições de síntese do hidrocarvão	32
5.6. Caracterização do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (HCop)	34
5.6.1. Propriedades texturais	34
5.6.2. Análise FT-IR	36
5.6.3. Microscopia eletrônica de varredura	38
5.6.4. Análise termogravimétrica do precursor	38
5.6.5. pH_{PCZ}	40
5.7 Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM)	41
5.7.1 Efeito do pH na adsorção	41
5.7.2. Cinéticas de adsorção	42
5.7.3. Isotermas de adsorção	45
6. Conclusão	48
7. Referências	49

Erro! Indicador não definido.

1. Introdução

Materiais carbonáceos com áreas superficiais desenvolvidas têm sido frequentemente empregados em processos de adsorção para a remoção de vários poluentes. As características texturais e os grupos funcionais presentes em sua superfície possibilitam aplicar estes materiais na adsorção de vários compostos orgânicos e inorgânicos. Por outro lado, sua principal desvantagem está associada aos custos elevados de produção, o que tem motivado a realização de pesquisas com o propósito de obter novas rotas e metodologias de sínteses. Nesse sentido, o processo de carbonização hidrotermal (CH) tem emergido como uma alternativa viável e eficaz para obtenção de materiais carbonáceos, os quais são denominados hidrocarvões.

A CH consiste na submersão da matéria-prima em água, que por sua vez, é aquecida num sistema confinado sob pressão (Libra et al., 2011). Durante o processo, a água no estado subcrítico reage com os polímeros presentes na biomassa lignocelulósica, os quais são quebrados em cadeias de baixo peso molecular (Kambo e Dutta, 2015) através de uma série de reações simultâneas, tais como; hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (Reza et al., 2014-a). Em comparação com outras vias para obtenção de materiais carbonáceos, a CH apresenta algumas vantagens, incluindo o baixo impacto ambiental, uma vez que usa água como solvente ativante, uso de resíduos de biomassa como precursores, instrumentação e técnicas acessíveis e menor consumo de energia (Chen et al., 2015).

Aliado a produção mais limpa e a diminuição de custos no processo de síntese, diferentes resíduos de biomassas têm sido empregados como precursores de hidrocarvões. Parshetti et al. (2014) prepararam hidrocarvão de resíduos de alimentos para estudos de remoção de corantes têxteis. Kumar et al. (2011) propuseram a preparação de hidrocarvão de folhas de plantas para remoção de íons urânio de águas subterrâneas.

Nos últimos anos, os hidrocarvões têm sido usados como precursores de carvões ativados. Neste processo a etapa inicial de carbonização (pirólise) é substituída pela etapa de carbonização hidrotermal. Em seguida, os hidrocarvões obtidos podem ser submetidos a processos de ativação química ou física. Com este propósito, outros materiais de biomassas têm sido relatados na literatura, tais como: cascas de laranjas (Fernandez et al., 2015), bagaço de uva (Pala et al., 2014), casca de noz, caule de girassol, caroço de azeitona (Román et al., 2013), silagem de milho (Reza et al., 2014a),

palha de trigo (Reza et al., 2014b), resíduo orgânico da produção de cerveja e lodo biológico (Hao et al., 2013).

As propriedades químicas, físicas e texturais dos hidrocarvões estão diretamente relacionadas com o tipo de precursor e as condições do processo de CH empregada, tais como a: temperatura, o tempo e a proporção de água:precursor utilizada. Assim sendo, um melhor controle dos parâmetros de preparação possibilita obter hidrocarvões a partir de condições mais brandas e com características desejadas. Neste sentido, técnicas de análises estatísticas multivariadas surgem como uma ferramenta importante para a otimização das condições de síntese.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma das técnicas multivariadas mais utilizadas em análises de otimização. Este método consiste de diversas técnicas matemáticas e estatísticas baseadas no ajuste de uma equação polinomial e modelos simétricos aos dados experimentais, para descrever o comportamento das variáveis independentes (Vargas et al., 2010). O delineamento experimental permite avaliar as condições adequadas ao longo de um experimento, obtendo maior precisão estatística sobre a variável resposta com menor custo e num menor tempo de execução (Cazetta et al., 2013).

Os planejamentos experimentais utilizados pela metodologia de superfície de resposta fornecem suporte para o ajuste de modelos capazes de prever respostas para todas as combinações possíveis de fatores dentro da faixa experimental escolhida. Além disso, possibilitam quantificar os efeitos e as possíveis interações produzidas pelos fatores sobre suas respostas, com um número mínimo de ensaios, sem prejuízo na qualidade da informação (Barros Neto et al., 2010). Deste modo, é possível definir quais são os parâmetros mais importantes na preparação de um determinado hidrocarvão, por exemplo.

O café é uma das bebidas mais consumidas em todo o mundo. A bebida é preparada a partir do pó dos grãos torrados que são obtidos pelo emprego do fruto à processos úmido ou seco (Murthy e Naidu, 2012). O processamento do café pelo método seco consiste na remoção da polpa, pele e casca dos grãos, que correspondem a 45% do fruto. Estes materiais consistem no principal resíduo da indústria cafeeira. A casca do café, em especial, representa 12% da massa seca do fruto, sendo constituída de celulose, hemicelulose e lignina (Bekalo e Reinhardt, 2010; Murthy e Naidu, 2012).

Com o objetivo de obter novos hidrocarvões a partir de resíduos agroindustriais, o presente trabalho propôs o uso da casca de café como precursor de hidrocarvão.

Adicionalmente, o processo de CH foi otimizado empregando a metodologia de superfície de resposta (MSR), por meio da qual foram investigados os efeitos da temperatura, tempo e razão água: precursor sobre o desenvolvimento de porosidade dos hidrocarvões. O hidrocarvão preparado nas condições otimizadas foi devidamente caracterizado mediante análise da isoterma de adsorção e dessorção de N₂, análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TGA) e pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Seguido da aplicação do hidrocarvão em estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM). O AM é um corante com ampla aplicação industrial e o qual tem sido utilizado como corante modelo de diversos tipos de materiais adsorventes em vários setores da indústria (Ahmed, 2015).

2. Revisão bibliográfica

2.1. Materiais carbonáceos

Os materiais carbonáceos consistem em compostos que possuem alto teor de carbono em sua composição. A obtenção de carvões a partir de fontes renováveis consiste no emprego de processo de pirólise lenta, na qual ocorre a decomposição dos materiais precursores, promovendo assim, uma conversão térmica a partir da eliminação de compostos voláteis e obtendo um material carbonáceo. Os carvões obtidos de derivados de biomassa e que foram submetidos ao processo de pirólise são denominados biocarvão, ou carvão vegetal, o qual é caracterizado pela sua elevada aromaticidade (Keiluweit et al., 2010).

O carvão ativado (CA) é talvez um dos mais conhecidos e tem sido amplamente aplicado em tratamentos que envolvam processos de adsorção. O CA apresenta uma forma micro cristalina originada a partir da aplicação de processos físicos e químicos que almejam aumentar a sua área superficial interna. A rede interna de poros desenvolvida é comparável a uma rede de túneis que se dividem em canais menores (Claudino e Minozzo, 2000) e que apresentam grupos de superfície. Estes grupos melhoram a capacidade de adsorção de moléculas e íons, tanto na fase líquida como gasosa (Nor et al., 2013; Unur, 2013, Jusoh et al., 2011).

O carvão ativado comercial é o adsorvente mais empregado para a remoção de poluentes a partir de fases aquosas. No entanto, seu uso está limitado aos custos elevados associados com a sua produção e ao uso de matérias-primas não renováveis (Martin et al., 2003). Esta limitação tem estimulado pesquisas que pretendem investigar alternativas mais econômicas a partir do uso de precursores de fonte renováveis.

Os materiais obtidos a partir de biomassas submetidas ao processo de carbonização hidrotermal são denominados como hidrocarvões (Sevilla & Fuertes, 2009). Neste processo, biomassas e derivados de biomassas, tais como; sacarídeos (glucose, sacarose etc.) são submetidos a um sistema de pressão contendo água em temperaturas na faixa de 150°C-350°C (Titirici et al., 2008; Sevilla & Fuertes, 2009).

Este processo possui algumas vantagens em comparação a pirólise lenta, como o emprego de temperaturas relativamente mais baixas e o emprego direto da biomassa no sistema (Xue et al., 2012).

2.2. Carbonização hidrotermal

O processo de carbonização hidrotermal (CH) foi primeiramente proposto por Friedrich Bergius em 1913, para descrever o processo singular de liquefação de carvão (Reza et al., 2014a). Tempos depois o processo ganhou atenção como método de degradação hidrotermal de materiais orgânicos para a síntese de importantes produtos químicos. Os estudos recentes sobre CH estão focados na obtenção dos produtos sólidos carbonáceos (hidrocarvões) que possuem várias aplicações e que adicionalmente, tem proporcionado fornecer valores agregado em materiais de indústria geradora de resíduos (Jain et al., 2016).

Esta metodologia possuiu um grande potencial como uma rota sintética para obtenção de materiais carbonáceos, com aplicações importantes em vários domínios, tais como: supercapacitores (Gao et al., 2015), sequestro de CO₂ (Falco et al., 2013), purificação da água (Parshetti et al., 2014) e recuperação do solo (Fang et al., 2015).

A CH é um processo de conversão térmica, considerado um processo ambientalmente e energeticamente vantajoso (Lu et al., 2014). O termo carbonização hidrotermal refere-se ao processo que consiste na formação de um hidrocarvão através da aplicação de temperaturas entre 180-250 °C em uma suspensão de biomassa e água sob pressão saturada (Pala et al., 2014). Os materiais obtidos a partir da carbonização de uma variedade de matérias-primas indicam que uma grande fração de carbono inicialmente presente na biomassa continua a ser integrada no interior do hidrocarvão, resultando potencialmente em menos emissões de carbono do que outros processos de carbonização (Lu et al., 2014). Durante o processo, a água em seu estado subcrítico age como um solvente e também como um catalisador que facilita a hidrólise e a clivagem do material lignocelulósico. A água apresenta elevada constante de ionização em altas temperaturas e é responsável pela hidrólise de materiais orgânicos (Jain et al., 2016).

Nos últimos anos vários trabalhos publicados na literatura relatam a preparação de hidrocarvões. Lin et al. (2015) investigaram a obtenção de hidrocarvões a partir de lodos de industriais de papel; Fang et al. (2015) prepararam hidrocarvões de bagaço de cana, noqueira e casca de amendoim, os quais foram aplicados em estudos de adsorção do corante azul de metileno; Ismadji et al., (2016) empregaram hidrocarvões da casca de mandioca e bentonita na remoção de amônio em água.

Alguns poucos trabalhos, propuseram investigar a influência dos fatores envolvidos na síntese de hidrocarvões. Nizamuddin et al. (2016) e Fakkaew et al. (2015) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimização dos parâmetros

tempo, temperatura e razão de biomassa: água; tempo e temperatura de hidrólise e carbonização, respectivamente.

2.3. Resíduos agroindustriais - cascas de café

Resíduos consistem de materiais resultantes de atividades humanas. Esta denominação tem sido empregada para nomear o "lixo" sólido/semissólido provenientes de indústrias, hospitais, comércio, serviços em gerais e da agricultura. Estes materiais fazem parte de um processo produtivo ou não e que não possuem uma eventual utilização, mas apresentam potencial para o tal.

A preocupação com os resíduos gerados vem sendo discutida há anos, devido principalmente ao aumento do desenvolvimento sócio econômico e industrial e suas consequências ambientais. Por sua vez, estes resíduos se manejados adequadamente adquirem valor comercial e podem ser utilizados como forma de obter novas matérias primas ou insumos.

Os resíduos agroindustriais podem ser definidos como resíduos de biomassas. A biomassa, por sua vez, pode ser definida do ponto de vista da ecologia, como a quantidade de matéria viva em um ecossistema, e do ponto de vista de geração de energia abrange derivados de organismos vivos utilizados como combustíveis.

A América Latina é uma grande geradora de resíduos de biomassas devido principalmente as atividades agroindustriais. O Brasil é um dos maiores geradores por apresentar uma grande área agricultável. Dentre os vários resíduos agroindustriais, destacam-se: bagaço e palha de cana de açúcar, cascas de arroz, sementes de açaí, serragem de eucalipto, cascas de coco, cascas de café, bambu, cacas de soja etc (Rambo et al., 2015).

O café é uma bebida conhecida mundialmente, produzida a partir dos grãos dos frutos do cafeeiro, e que tem crescido em importância comercial durante os últimos 150 anos (Daglia et al., 2000). O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café e o segundo maior consumidor do produto, apresentando um parque cafeeiro estimado em 2,256 milhões de hectares. Em 2014, a produção alcançou 45,34 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado, cultivados em 15 Estados, com destaque para Minas Gerais, que respondeu por 49,93 % da produção nacional, seguido do Espírito Santo, São Paulo, Bahia, Rondônia e Paraná (<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>). Dentre as espécies cafeeiras, as mais importantes são a *Coffea arabica*, que responde por mais de 60 % da produção mundial, e a *Coffea canephora*.

(http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp#sthash.ubH4axVU.dpuf). Dos vários resíduos gerados desde a colheita, processamento e consumo, as cascas são os principais subprodutos da indústria do café (Figura 1). Para cada tonelada de café produzido, estima-se que 0,18 toneladas de cascas são geradas (Rambo et al., 2015).

Diante da grande quantidade gerada de resíduos agroindustriais anualmente, surge a necessidade de encontrar usos alternativos de modo a fornecer valor agregado aos mesmos. Além disso, uma vez que o desenvolvimento sustentável deve ser priorizado, o desenvolvimento de técnicas para dar valor adicional e reutilizar este tipo de resíduo deve ser procurado.

Vários trabalhos relatados na literatura têm proposto o uso da casca de café como precursor de biossorventes (Oliveira et al., 2008a; Oliveira et al., 2008b) e carvões ativados (Lamine et al., 2014; Giraldo e Moreno-Pirajan, 2012; Gonçalves et al. 2013; Ahmad e Rahman, 2011). No entanto, para nosso conhecimento, não há, até o presente momento, trabalhos na literatura que propõe o uso da casca do café como precursor de hidrocarvões.



Figura 1.Cascas de café.

2.4. Metodologia de superfície de resposta

Otimizar significa melhorar o desempenho de um sistema, processo, ou um produto, a fim de se obter o máximo de benefícios. Tradicionalmente, a otimização tem sido realizada pelo monitoramento da influência de um fator de cada vez sobre uma resposta experimental. Dentre suas desvantagens podemos mencionar: não possibilidade de investigar os efeitos interativos entre as variáveis estudadas; e o aumento do número de experimentos necessários, o que leva a um aumento do tempo e custos, bem como do consumo de reagentes e materiais (Bezerra et al., 2008). De modo a superar este problema, a otimização dos processos de análise pode ser substituída por técnicas estatísticas multivariadas.

Uma das técnicas de análise multivariada mais relevantes utilizada nos processos de otimização é a metodologia de superfície de resposta (MSR). Metodologia de superfície de resposta consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas com base no ajuste de uma equação polinomial aos dados experimentais, que devem descrever o comportamento de um conjunto com o objetivo de fazer previsões estatísticas de dados (Bezerra et al., 2008). O modelo mais simples que pode ser usado na MSR é modelo de primeira ordem, representado na seguinte equação;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (1)$$

Em que: y é a resposta experimental, β_0 é o valor médio de todas as observações, k é o número de variáveis, β_i representa os coeficientes dos parâmetros lineares, x_i representa as variáveis e ε é o resíduo associado aos experimentos.

A MSR obtida para este modelo não deve apresentar qualquer curvatura. Para a curvatura deve ser utilizado um modelo que contenha termos adicionais que descrevam a interação entre as diferentes variáveis experimentais (Equação 2).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Em que: β_{ij} representa os coeficientes de interação entre os fatores lineares.

Para poder se determinar os pontos de máximos ou de mínimos de uma superfície resposta torna-se necessário o uso de uma função polinomial contendo os termos quadráticos, sendo este, um modelo de segunda ordem;

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3)$$

Em que; β_{ii} representa os coeficientes quadráticos (Martins, 2012).

Os modelos simétricos de segunda ordem mais conhecidos são; planejamento fatorial em três níveis, planejamento Box-Behnken, planejamento composto central rodável e planejamento de Doehlert. Estes planejamentos diferem uns dos outros na seleção dos pontos experimentais, número de níveis das variáveis e número de experimentos (Myers e Montgomery, 2002).

Em geral, um planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como (x_1, x_2, \dots, x_k) é formado em três partes:

1. Fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os $i = 1, \dots, k$;
2. Axial (ou em estrela), formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$);
3. Um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde $x_1 = 0 \dots x_k = 0$.

Para realizar um planejamento composto central é necessário definir como será cada uma dessas três partes; decidir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de α e quantas repetições no ponto central (Barros et al., 2010).

Box e Hunter (1957) propuseram o conceito de rotabilidade como critério para escolher o valor de α . Um planejamento é chamado de rodável se a variância de suas estimativas só depender da distância em relação ao ponto central, isto é, se a precisão da resposta prevista for a mesma em todos os pontos situados numa dada (hiper) esfera com centro no próprio centro do planejamento. As repetições no ponto central tem duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista (Barros et al., 2010).

A técnica multivariada de MSR vem sendo muito empregada para a otimização de parâmetros de síntese envolvendo a produção de diversos materiais carbonáceos, como carvões ativados, biocarvões e hidrocarvões. Pezoti Junior et al. (2014) propuseram sintetizar carvões ativados do endocarpo da macadâmia empregando

pirólise assistida por microondas, no qual os parâmetros tempo, energia do microondas e razão de impregnação foram investigados com o auxílio da MSR. Cazetta et al. (2014) utilizaram a MSR para a otimização da síntese de carvão ativado de osso bovino investigando a influência dos fatores: temperatura de pirólise, tempo de pirólise e fluxo de N₂. Kostic´ et al. (2016) avaliaram os fatores temperatura, razão molar metanol: óleo e quantidade de catalisador na obtenção de biocarvões de óleo de girassol. Nizamuddin et al. (2016) e Fakkaew et al. (2015) utilizaram a MSR para a otimização das condições de síntese de hidrocarvões. Nizamuddin et al. (2016) obtiveram hidrocarvões de cascas de palma, investigando os fatores temperatura de reação, tempo de reação e a proporção de água: biomassa. Fakkaew et al. (2015) propuseram em seu trabalho a investigação de dois estágios distintos na síntese de hidrocarvões: hidrólise e a carbonização hidrotermal, assim a temperatura de hidrólise, tempo de reação de hidrólise, temperatura de carbonização e o tempo de reação de carbonização foram otimizados para a obtenção de hidrocarvões de lodo fecal.

2.5. Corantes

Os corantes industriais são amplamente utilizados em indústrias farmacêuticas, de papel, têxtil e de alimentos. Devido à sua grande quantidade presentes em água residuárias eles são considerados poluentes emergentes no meio ambiente. Na indústria têxtil, por exemplo, durante o processo de tingimento 10-30 % dos corantes têxteis não se fixam a fibra e tem sido descartados para o efluente (Al-degs et al., 2008 e Horvat et al., 2012).

A remediação dos corantes presentes em efluentes industriais é de grande importância ambiental, uma vez que, mesmo presentes em baixas concentrações em um corpo d'água eles podem promover cor e comprometer a biota aquática, alterando o sistema de fotossíntese (Chiou et al., 2004). Adicionalmente, estes corantes podem ser mutagênicos e carcinogênicos, causando graves danos à saúde humana; tais como disfunção de rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central (Dinçer et al., 2007, Kadirvelu et al., 2003 e Shen et al., 2009).

Os corantes são compostos químicos que possuem em sua estrutura química dois importantes grupos: os grupos cromóforos, que são responsáveis pela promoção de cor; e auxocromos que são responsáveis pela interação do corante com fibras de tecidos (Gupta e Suhas, 2009).

O Azul de metileno (Figura 2) é um corante ácido, pertencente à classe dos corantes que apresenta um grupo cromóforo azo, sendo assim denominado como azo corante. É considerado um poluente comum em efluentes têxteis e que apresenta difícil remoção por tratamentos biológicos, devido à sua estrutura aromática estável (Liu et al., 2012). Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para melhorar a eficiência de remoção do AM a partir de águas residuárias, dentre estas incluem: oxidação química, eletrocoagulação e adsorção. A adsorção é uma técnica eficaz devido à sua simplicidade e eficiência (Zhang et al., 2015).

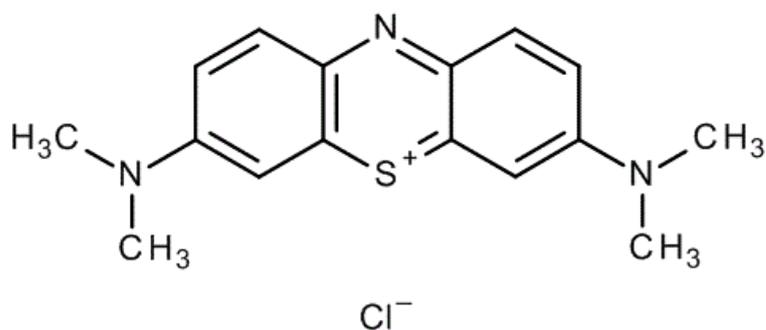


Figura 2. Estrutura molecular do corante Azul de metileno.

Adicionalmente, nos últimos anos, vários trabalhos envolvendo estudos de adsorção tem empregado o corante AM como adsorbato com o propósito de investigar o desempenho dos novos materiais adsorventes que tem sido desenvolvidos. O valor da quantidade de AM removido é um dos parâmetros utilizados para avaliar a capacidade de adsorção de materiais carbonáceos (Ahmed, 2015).

2.6. Adsorção

O termo adsorção geralmente se refere a um processo em que moléculas de gás, líquido ou sólidos dissolvidos (adsorbatos) aderem à superfície do sólido (adsorvente) através de ligações químicas ou físicas (Limousin et al., 2007). Este processo tem sido amplamente investigado nos últimos anos, principalmente na área de novos materiais, e que tem como principal propósito fornecer subsídios para tratamentos que promovam a remediação de poluentes ambientais incluindo, separação, purificação de água, tratamento de águas residuais e transporte em meios porosos, etc.

O fenômeno da adsorção consiste em dois tipos de interação: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A distinção pode ser basicamente

atribuída à natureza e intensidade das interações que ocorrem entre o material que adsorve (adsorvente) e o material que é adsorvido (adsorbato) (Minura et al., 2010).

A fisissorção é um processo que pode ser caracterizado pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do adsorvente. Na fisissorção, a interação ocorre por forças intermoleculares do tipo Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo induzido, também chamada de forças de London, e interação dipolo-dipolo, por exemplo) (Minura et al., 2010). A fisissorção ocorre em temperaturas baixas, e devida a baixa energia de interação com a superfície, atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível (Atkins e Paula, 2008; Schmal, 2010).

A quimissorção, ao contrário, é irreversível e envolve interações fortes. Na quimissorção, a união ocorre por meio de ligações químicas (normalmente covalentes), que tendem a um número de coordenação máximo com o substrato. Os valores típicos da entalpia da adsorção física estão na faixa de 20 kJ mol^{-1} , enquanto que, na adsorção química, esse valor é da ordem de 200 kJ mol^{-1} (Atkins, 1997).

2.7. Cinética de adsorção

Estudos de cinética de adsorção são importantes para determinar a quantidade de adsorbato que é removido de uma solução em relação ao tempo. Esses estudos permitem conhecer a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente e também o tempo de equilíbrio (velocidades de adsorção e dessorção) do processo (Fan et al., 2011).

Vários modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para compreender a adsorção e o passo limitante da velocidade, dentre estes, destacam-se os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich.

2.7.1. Modelo cinético de pseudo primeira ordem

Uma das primeiras equações estabelecida para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/liquido foi a de Lagergren, 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo primeira ordem (Tseng et al., 2010). Essa equação de descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido, a qual é representada pela Equação 4:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

Em que; q_t e q_e são as quantidades adsorvidas no tempo t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), k_1 é a constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min^{-1}).

2.7.2. Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O mecanismo de pseudo segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e assume que a adsorção química controla o processo de adsorção (Crini e Badot, 2008). A forma não linear é dada pela equação:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de adsorção (min). Para este modelo, a taxa inicial de adsorção (h_0) pode ser estimada através da seguinte relação:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

Este modelo é coerente com um mecanismo onde a adsorção química é a etapa determinante da velocidade de adsorção (Vijayaraghavan et al., 2004).

2.7.3. Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich é um dos mais utilizados para descrever a cinética heterogênea de quimissorção de gases em superfícies sólidas (Inyang et al., 2016). Foi originalmente apresentada em 1939, para ser inicialmente utilizada em estudos cinéticos de adsorção de gases em superfícies sólidas, embora tenha sido aplicado com sucesso para adsorventes em fase líquida (Nethaji e Sivasamy, 2011). A equação é representada por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), α corresponde a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é a taxa de dessorção relacionada a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de adsorção (min).

2.8. Isotermas de adsorção

Quando um material adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção ocorre depois de um tempo suficientemente longo. Assim, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da fase fluida a uma dada temperatura é denominada de isoterma de adsorção (Vasques, 2008).

As isotermas são construídas com o objetivo de melhor compreender o que acontece no processo de adsorção. É por meio dos estudos de isoterma de adsorção que se descreve como o adsorvente interage com o adsorvato, pois a correlação dos resultados experimentais com o modelo de adsorção pode ajudar a explicar o mecanismo de adsorção (Barros e Arroyo, 2002).

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classificam as isotermas de adsorção de sistemas sólido-gás em seis tipos, representadas na Figura 3.

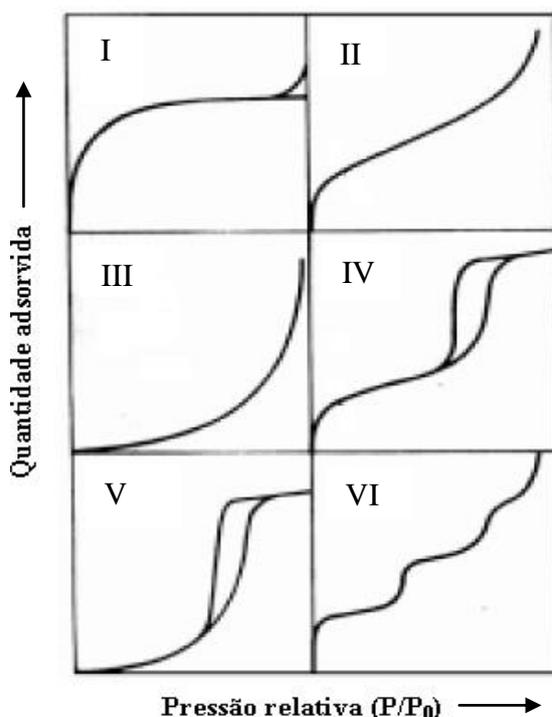


Figura 3. Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: adaptado Teixeira et al., 2001.

As isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar, o que sugere a presença de superfícies não porosas ou macroporosas. O ponto de inflexão da isoterma corresponde a formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos, na qual a adsorção ocorre primeiramente em monocamada seguida de multicamadas. A isoterma do tipo V é pouco comum, está relacionada a interações muito fracas entre o adsorvente e adsorbato em um sistema contendo meso e macroporos (Perry et al., 1999; Ruthven, 1984).

Muitas equações teóricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas de sistemas sólido-líquido. Embora o modelo de isoterma mais empregado para representar o equilíbrio sólido-líquido seja o de Langmuir, outros modelos podem ser eficazes e até melhores para descrever esses dados (Pereira, 2012). Além do modelo de Langmuir, outros modelos têm sido abordados, tais como; os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

2.8.1. Modelo de Langmuir

A equação do modelo de isoterma de Langmuir, inicialmente proposta em 1916 por Irving Langmuir, é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (Kumar e Sivanesan, 2006).

A Equação não linear da isoterma de Langmuir é definida pela Equação 8:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Em que: q_e é quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a quantidade adsorbato adsorvida quando toda a superfície está coberta por monocamada (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg L^{-1}) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}).

2.8.2. Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma formulação empírica pode ser expressa como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

Em que: q_e é a quantidade do adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que representa a capacidade máxima de adsorção em multicamadas (L mg^{-1}) e n_F é uma constante adimensional que mede a intensidade da adsorção.

As constantes K_F e n_F são constantes empíricas dependentes da temperatura. Com isso, quando há um aumento da temperatura do sistema o valor das constantes são alterados para descrever o aumento lento da quantidade adsorvida, além de ser necessário maior valor de pressão para saturar a superfície do adsorvente (Ignatowicz, 2011). Em relação à natureza do processo, para valores de $n_F < 1$ a adsorção química é favorável, para $n_F > 1$ o processo físico é favorável e para $n_F = 1$ a adsorção ocorre linearmente (Freundlich, 1906).

A equação de Freundlich foi primariamente proposta com uma base empírica para o fenômeno de adsorção que ocorre em interfaces gás-sólido. Essa isoterma descreve um sistema heterogêneo e uma reação de adsorção reversível, a qual não é restrita a formação de multicamadas (Shaw, 1992).

2.8.3. *Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)*

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich é aplicado para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química (Fávere, 2010). A Equação 10 representa a forma não-linear do modelo.

$$q_e = Q_m \exp^{-K\varepsilon^2} \quad (10)$$

Em que: q_e é quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K é a constante referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε simboliza o potencial de Polanyi, calculado pela Equação 11.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Sendo: R a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura em Kelvin e C_e a concentração do adsorbato na fase fluida (mg L^{-1}).

Equação de D-R é mais geral do que o modelo de Langmuir porque não assume uma superfície homogênea ou um potencial constante de sorção ou ausência de impedimento estereoquímico entre sorvido e partículas de entrada (El-Zawahry et al., 2016).

3. Objetivos

3.1. *Objetivo geral*

Preparar e caracterizar o hidrocarvão da casca do café (*Coffea arabica L.*), otimizando as condições experimentais de síntese através da metodologia de superfície de resposta (MSR), e aplicar o material obtido na adsorção do corante Azul de Metileno.

3.2. Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros da CH; temperatura (°C), tempo (min) e razão água:precursor (v:m) para a produção de hidrocarvão da casca do café, com o auxílio de ferramentas quimiométricas.
- Caracterizar o hidrocarvão obtido nas condições ótimas por meio das análises de área superficial (BET), MEV, FT-IR, TGA e pH_{PCZ}.
- Realizar estudos de adsorção do corante Azul de Metileno no hidrocarvão obtido nas melhores condições de preparo, a fim de se avaliar as cinéticas de adsorção, isothermas de adsorção e quantidade de corante adsorvido.

4. Materiais e métodos

4.1. Precursor e análise centesimal

As cascas de café foram fornecidas por uma empresa de beneficiamento de café situada na cidade de Maringá-PR, Brasil. Foram utilizadas para o presente estudo cascas provenientes do café tipo *Coffea arabica L.* da safra do ano de 2014.

Inicialmente, o material foi lavado com água de torneira para a remoção de sujeiras sólidas grosseiras, e posteriormente, com água destilada. Após a lavagem as cascas foram secas em estufa a 60 °C por 24 h. Em seguida, foi realizada a moagem e armazenamento do material para as análises subsequentes.

A determinação dos teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo do precursor foram realizadas de acordo com a norma padrão ASTM-D1762-84 (1984), utilizando um forno mufla (EDG Equipamentos – modelo EDG3P-S 7000). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4.2. Preparação dos hidrocarvões

A CH foi realizada em mini autoclaves constituídas de reator de aço inoxidável e recipiente de Teflon[®] com capacidade de 75 mL (Figura 4). Na preparação dos hidrocarvões, 8,000 g do precursor (cascas de café) foram misturados com diferentes volumes de água destilada dentro do recipiente de Teflon[®], o qual foi inserido no reator de aço. A mini autoclave, devidamente vedada, foi submetida a diferentes temperaturas e tempos de aquecimento, usando um forno mufla com taxa de aquecimento de 20 °C

min^{-1} . Após o resfriamento da mini autoclave a temperatura ambiente, o material obtido foi devidamente lavado com água destilada e seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h.



Figura 4. Mini autoclaves constituídas de reator de aço inoxidável e recipiente de Teflon[®].

Os hidrocarbões obtidos após o processo de carbonização hidrotermal tiveram seus rendimentos calculados segundo a Equação 12.

$$R = (m_f / m_i) 100 \quad (12)$$

Em que: R é o rendimento (%), m_f é a massa final obtida (g) e m_i é a massa inicial (g).

4.3. Planejamento experimental

O delineamento experimental foi realizado a partir de um planejamento de composto central rodável (CCR). Os fatores investigados no processo de carbonização hidrotermal foram: temperatura (x_1), tempo (x_2) e razão água:precursor (x_3), os valores reais e codificados utilizados no planejamento são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores independentes e suas variáveis reais e codificadas.

Fatores	Variáveis codificadas				
	-1,68 (- α)	-1	0	+1	+1,68 (+ α)
	Variáveis reais				
Temperatura (°C): (x_1)	150	165	188	210	225
Tempo (min): (x_2)	20	77	160	243	300
Razão água: precursor (v: m): (x_3)	1,0	1,6	2,5	3,4	4,0

Os valores codificados para os níveis superior e inferior foram calculados a partir da Equação 13:

$$x_i = \frac{X_i - X_o}{\Delta X_i} \quad (13)$$

em que, x_i é o valor codificado para a variável, X_i é o valor real, X_o é o valor de cada fator no ponto central e ΔX_i é a diferença entre os níveis para cada fator. As variáveis codificadas para os pontos axiais foram calculadas a partir da Equação 14:

$$\alpha = \sqrt[4]{n_{fat}} \quad (14)$$

em que, n_{fat} é o número de ensaios do planejamento fatorial 2^3 . Para descrever o comportamento dos dados experimentais, o modelo quadrático foi ajustado, o qual é apresentado na Equação 15:

$$y_i = b_o + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j} b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (15)$$

em que, y_i é a resposta analisada, b_o , b_i , b_{ii} , b_{ij} são os coeficientes de regressão (b_o é a média das respostas, b_i é o termo linear, b_{ii} é o termo quadrático e b_{ij} é o termo relacionado ao efeito de interação entre as variáveis) e ε corresponde aos resíduos deixados pelo modelo.

A resposta utilizada para a construção do modelo foi o logaritmo natural do valor da área superficial BET ($\ln S_{BET}$). A análise de variância (ANOVA) foi realizada utilizando o software Design Expert® 7.1.3. A metodologia da superfície de resposta (MSR) foi utilizada no processo de otimização objetivando obter o hidrocarvão com maior área superficial BET.

4.4. Área superficial BET

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K foram obtidas utilizando um adsortômetro da marca QuantaChrome, modelo Nova 1200e. Para o cálculo da área superficial (S_{BET}) um ajuste linear da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi realizado na faixa de pressão relativa (p/p_o) entre 0,053-0,183. O volume total de poros (V_T) foi definido como a quantidade máxima de nitrogênio adsorvida na pressão relativa $p/p_o = 0,99$; o volume de microporos (V_μ) foi determinado utilizando o método de Boer (Schneider, 1995) e o volume de mesoporos (V_M) calculado pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos ($V_T - V_\mu$). O diâmetro médio de poro (d_p) foi determinado através da relação $4V_T/S_{BET}$ e a distribuição dos poros foi calculado a partir da Teoria de Densidade Funcional (Landers et al., 2013).

4.5. Caracterização do hidrocarvão obtido nas condições ótimas (HC_{ot})

4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias do material precursor e do HC_{ot} foram examinadas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SS 550.

4.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific modelo Nicole IZ10. Os espectros foram registrados com resolução de 4 cm^{-1} e taxa de aquisição de 20 scans min^{-1} em números de onda que variaram entre 4000 e 400 cm^{-1} . As pastilhas de KBr foram preparadas a partir da mistura de 1 % de amostra.

4.5.3. Análise termogravimétrica e termogravimétrica diferencial (TGA-DTG)

O comportamento térmico do precursor e do HC_{ot} foram investigados usando um analisador termogravimétrico Netzsch® Germany e STA 409, sob fluxo de N_2 de 100

mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 800 °C.

4.5.4. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra (Perilli et al., 2014). Para determinação do pH_{PCZ}, 0,100 g do HC_{ot} foram acondicionadas em tubos de polipropileno juntamente com 25,0 mL de soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹ com pH ajustado na faixa de 3,0 a 10,0. Os ajustes do pH das soluções foram realizados com soluções de HCl e NaOH (0,1 mol L⁻¹). Em seguida, os tubos foram submetidos à agitação mecânica por 24 h. Os pHs das soluções (pH final) foram determinados após o tempo de agitação. O pH_{PZC} foi determinado como o ponto no qual a variação entre o pH inicial e pH final da solução foi igual a zero.

4.6. Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM)

4.6.1. Avaliação do efeito do pH na adsorção

A avaliação do efeito do pH da solução na adsorção do corante AM foi realizada usando soluções com concentração de 300 mg L⁻¹, as quais tiveram os valores de pH ajustados de 3,0 a 10,0, usando soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Alíquotas de 25 mL das soluções foram colocadas em contato com 0,125 g do HC_{ot} e submetidas a agitação mecânica por 240 min à temperatura ambiente (~27°C). Após agitação as soluções foram centrifugadas e alíquotas foram retiradas para avaliação das concentrações remanescentes do AM, usando um espectrofotômetro UV-Vis (*Varian Cary 50 UV/Vis*) no comprimento de onda (λ) de 664 nm. A quantidade de AM adsorvida (q_m) foi determinada aplicando a Equação 16.

$$q_m = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (16)$$

Em que: q_m = quantidade máxima do corante adsorvida (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial do corante (mg L⁻¹); C_e = concentração do corante remanescente (mg L⁻¹); V = volume total da solução (L); m = massa do hidrocarvão utilizada (g).

4.6.2. Cinéticas de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados em triplicata para alíquotas de 25,0 mL de solução de AM nas concentrações iniciais de 100, 300 e 500 mg L⁻¹, as quais foram colocadas em contato com quantidades de 0,125 g do HC_{ot} em tubos de polietileno. Os tubos foram submetidos à agitação mecânica por tempos de: 2,5, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min. Após cada tempo de agitação, as soluções foram centrifugadas e alíquotas foram retiradas para investigação das concentrações remanescentes do AM. A quantidade do corante adsorvida no tempo t (q_t) foi obtida utilizando a Equação 17.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (17)$$

Em que: q_t = quantidade máxima do corante adsorvida no tempo t , respectivamente (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial do corante (mg L⁻¹); C_e = concentração do corante remanescente (mg L⁻¹); V = volume total da solução (L); m = massa do hidrocarvão utilizada (g).

Os modelos cinéticos não lineares de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais.

4.6.3. Isotermas de adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram realizados em triplicata para alíquotas de 25,0 mL de solução de AM nas concentrações iniciais de 25 a 500 mg L⁻¹, juntamente com quantidades de 0,125 g do HC_{ot} em cada tubo de polietileno. Os tubos foram colocados sob agitação mecânica por 240 min. Logo após, as soluções foram centrifugadas e alíquotas foram retiradas para investigação das concentrações remanescentes do AM. A quantidade adsorvida do corante no equilíbrio (q_e) foi determinada utilizando a Equação 18.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (18)$$

Em que: q_e = quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); C_0 = concentração inicial do corante (mg L^{-1}); C_e = concentração do corante remanescente (mg L^{-1}); V = volume total da solução (L); m = massa do hidrocarvão utilizada (g).

Os modelos isotérmicos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais.

4.6.4. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos

Os modelos isotérmicos e cinéticos foram ajustados aos dados experimentais de adsorção do corante AM no HC_{ot} utilizando o software Origin 6.1[®]. Os ajustes dos modelos foram avaliados a partir da análise dos coeficientes de determinação (R^2) e dos desvios padrões normalizados (Δq_e), os quais foram calculados através da Equação 19:

$$\Delta q_e(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{e,exp} - q_{e,cal})/q_{e,exp}]^2}{n-1}} \quad (19)$$

Em que: Δq_e corresponde ao desvio padrão normalizado (%); $q_{e,exp}$ = a capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1}); $q_{e,cal}$ = capacidade de adsorção calculada pelo modelo (mg g^{-1}) e n corresponde ao número de experimentos que foram utilizados.

5. Resultados e discussão

5.1. Análise centesimal

A análise centesimal do material precursor apresentou valores de teores de umidade (7,3 %); materiais voláteis (76,1 %); cinzas (4,9 %) e de carbono fixo (19,0 %). Estes resultados mostram que as cascas de café exibem características que as qualificam para o uso como precursor de hidrocarvões, uma vez que possuem baixo teor de cinzas e considerável teor de carbono fixo. Resultados similares foram relatados por Rambo et al. (2015) e Ahmad et al. (2011).

5.2. Metodologia de superfície de resposta e ajuste do modelo

A matriz experimental com os valores reais e codificados, S_{BET} , resposta avaliada y_1 ($\ln S_{\text{BET}}$) e rendimento são apresentados na Tabela 2. O planejamento do composto central rodável (CCR) com 3 fatores e 5 níveis foi constituído por 18 experimentos, sendo 8 correspondentes a um planejamento fatorial 2^3 completo, 6 aos pontos axiais e 4 replicatas no ponto central.

Tabela 2. Matriz experimental do planejamento do composto central rodável juntamente com os valores de S_{BET,y_I} ($\ln S_{BET}$) e rendimento.

	$X_1^a(x_1)^b$	$X_2^a(x_2)^b$	$X_3^a(x_3)^b$	S_{BET}^c	y_I^d	z^f
1	165(-1)	77(-1)	1,6(-1)	2,90	1,07	58,18
2	210(+1)	77(-1)	1,6 (-1)	25,1	3,22	57,00
3	165(-1)	243(+1)	1,6(-1)	5,76	1,75	55,67
4	210(+1)	243(+1)	1,6 (-1)	29,5	3,39	53,85
5	165(-1)	77(-1)	3,4(+1)	4,34	1,47	56,91
6	210(+1)	77(-1)	3,4 (+1)	15,0	2,71	54,19
7	165(-1)	243(+1)	3,4 (+1)	12,4	2,52	52,52
8	210(+1)	243(+1)	3,4 (+1)	36,7	3,60	52,96
9	150(-1,68)	160(0)	2,5(0)	2,96	1,09	57,84
10	225(+1,68)	160(0)	2,5 (0)	28,3	3,34	52,79
11	188(0)	20(-1,68)	2,5 (0)	2,05	0,718	63,70
12	188 (0)	300(+1,68)	2,5 (0)	17,4	2,86	56,39
13	188 (0)	160(0)	1(-1,68)	12,6	2,54	58,47
14	188 (0)	160 (0)	4(+1,68)	15,5	2,74	52,74
15	188 (0)	160 (0)	2,5 (0)	16,9	2,83	55,39
16	188 (0)	160 (0)	2,5 (0)	8,71	2,16	54,99
17	188 (0)	160 (0)	2,5 (0)	13,0	2,57	55,89
18	188 (0)	160 (0)	2,5 (0)	16,3	2,79	52,52

^a X = Variáveis reais (X_1 =Temperatura (°C) ; X_2 = Tempo (min); X_3 Razão água:precursor),

^b X =Variáveis codificadas, ^c S_{BET} ($m^2 g^{-1}$), ^d $\ln S_{BET}$, ^f z =Rendimento (%).

Como pode ser visto na Tabela 2, os valores de S_{BET} dos hidrocarvões obtidos variaram de 2,05 a 36,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, indicando que houve um desenvolvimento significativo de porosidade com os procedimentos hidrotermais propostos. Ao passo que os maiores valores de S_{BET} apresentaram os maiores valores $\ln S_{\text{BET}}$. Os valores dos rendimentos dos materiais foram de 52,52 à 63,70 %, indicando uma variação de 11,2 % dentre os materiais obtidos.

5.3. *Análise de variância (ANOVA)*

Análise de variância *ANOVA* foi aplicada para avaliar a significância dos fatores e do modelo obtido. A significância estatística dos fatores foi avaliada através do teste p de hipóteses e do valor de F . O teste F considera que, para um fator ser considerado significativo, o valor de F calculado (F_{cal}) deve ser maior que o valor de F tabelado (F_{tab}) para os respectivos graus de liberdade. A significância dos fatores também pode ser avaliada através do p -valor de hipóteses, o qual um fator será significativo dentro de um intervalo de confiança, em que $p \leq \alpha$. Em nível de 95% de confiança serão significativos os fatores para $p \leq 0,05$ permitindo rejeitar a hipótese nula (Teófilo e Ferreira, 2006).

A Tabela 3 mostra a análise de variância para os fatores temperatura (x_1), tempo (x_2) e razão água:precursor (x_3).

Tabela 3. Análise de variância dos fatores x_1 , x_2 e x_3 .

Termos	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão F	Valor – p Prob>F
x_1 - Temperatura	7,18	1	7,18	66,9	<0,0001
x_2 - Tempo	3,00	1	3,00	27,9	0,0007
x_3–Razão água:precursor	0,110	1	0,11	1,04	0,3366
x_1x_2	0,055	1	0,055	0,510	0,4944
x_1x_3	0,270	1	0,270	2,51	0,1516
x_2x_3	0,150	1	0,150	1,40	0,2713
x_1^2	0,051	1	0,051	0,480	0,5100
x_2^2	0,620	1	0,620	5,75	0,0434
x_3^2	0,083	1	0,083	0,770	0,4047
Residual	0,860	8	0,110		

De acordo com resultados obtidos (Tabela 3), os termos significativos foram: os termos lineares x_1 e x_2 , e o termo quadrático x_2^2 . Considerando apenas os termos significativos, o modelo de regressão quadrática obtido para a resposta $\ln S_{BET}$ é apresentado pela Equação 20.

$$\ln(S_{BET}) = 2,55 + 0,72x_1 + 0,47x_2 - 0,022x_2^2 \quad (20)$$

Como pode ser visto na Equação 20, os termos x_1 e x_2 apresentaram valores de coeficientes positivos, indicando que aumentos nos fatores promovem uma aumento nos valores da resposta y e conseqüentemente no valor de S_{BET} . Por outro lado, o coeficiente do termo quadrático apresentou sinal negativo, indicando que um aumento no tempo além dos níveis estudados, pode ocasionar uma diminuição na resposta. O aumento da área superficial ocorre devido a remoção de compostos voláteis contendo oxigênio da estrutura do material, levando a formação do hidrocarvão (Jin, 2014). Adicionalmente, em temperaturas superiores à 190 °C ocorre a destruição hidrotermal da celulose

(Diakite et al., 2013) ao passo que temperaturas superiores à 230 °C resulta em uma degradação acelerada do material (Sandermann e Augustin, 1964).

A Tabela 4 apresenta análise de variância do modelo de regressão quadrática ajustado à resposta y ($\ln S_{BET}$). A significância estatística da regressão foi avaliada através do teste F, o qual apresentou valor de 12,02. Para o respectivo planejamento, o valor de F_{tab} é de 3,39 ($F_{0,05 (9-8)} = 3,39$) a nível de 95 % de confiança. Deste modo, como a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual é maior que o valor tabelado de F ao nível de 95 % de confiança, pode ser considerado que o modelo descreve de forma significativa a variação das respostas experimentais. Adicionalmente, é possível verificar que o valor de p foi inferior a 0,05, o que comprova a significância do modelo de regressão quadrática. Do mesmo modo, a falta de ajuste do modelo foi investigada, onde o valor de F_{cal} foi de 1,26 ($F_{cal} < F_{tab, 0,05 (5-3)} = 9,01$), indicando que a falta de ajuste não é significativa.

Tabela 4. Análise da variância do modelo de regressão quadrática.

Termos	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Razão F	Valor p Prob> F
Modelo	11,6	9	1,29	12,0	0,0009
Resíduos	0,860	8	0,110		
Falta de ajuste	0,580	5	0,120	1,26	0,4537
Erro puro	0,280	3	0,093		
Total	12,5	17			

A Figura 5 apresenta o gráfico dos valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais, através deste gráfico pode ser observado que os valores experimentais obtidos estão em boa concordância com os valores preditos pelo modelo de regressão quadrática. O coeficiente de determinação (R^2) para o modelo foi de 0,9311, o que indica que o modelo explica 93,11 % da variação total em torno da média, deixando apenas 6,89 % de resíduos.

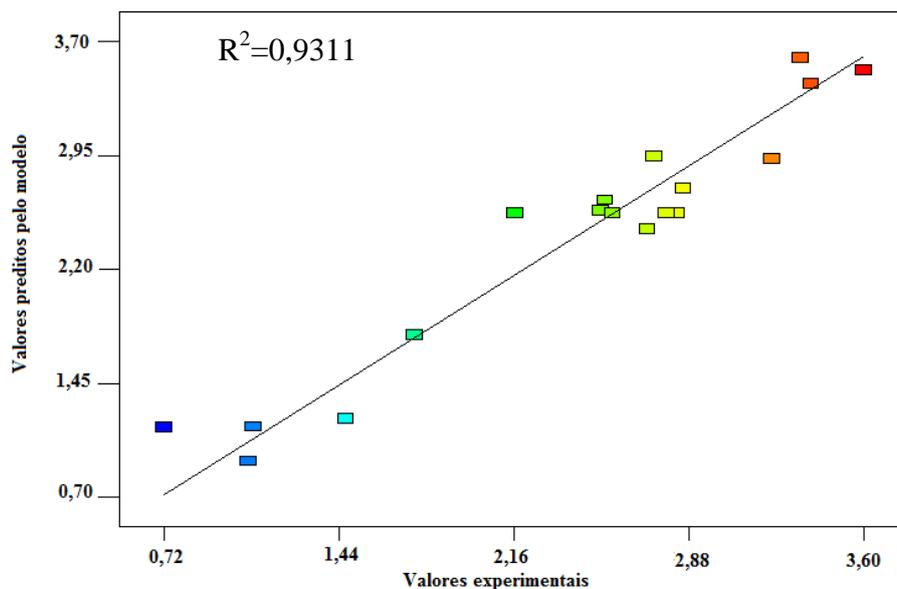


Figura 5. Gráfico da correlação entre os valores preditos e os valores experimentais.

A Figura 6 apresenta a análise de distribuição dos resíduos do modelo. De acordo com os resultados, os resíduos apresentaram valores pequenos e comportamento aleatório, sem a indicação de um comportamento sistemático, confirmando assim a significância do modelo ajustado (Barros et al., 2010).

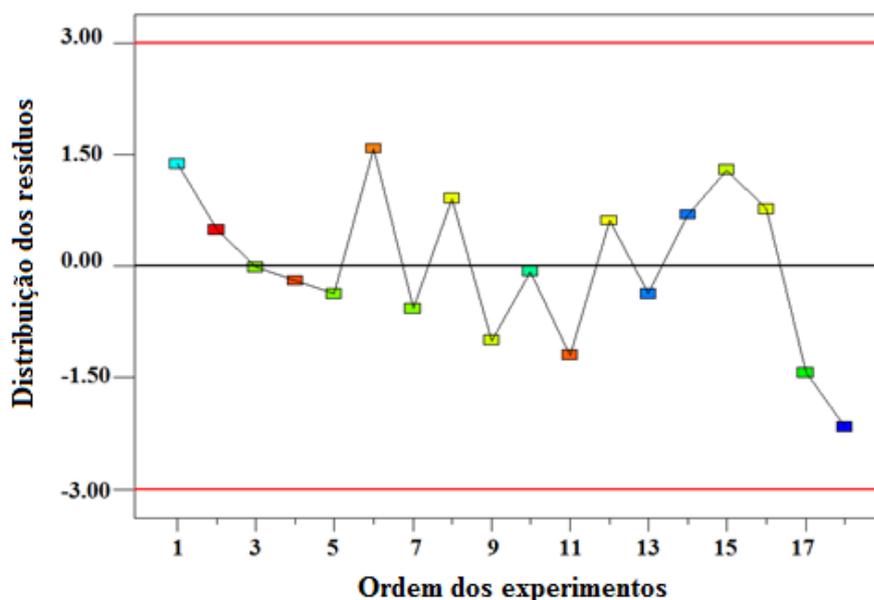
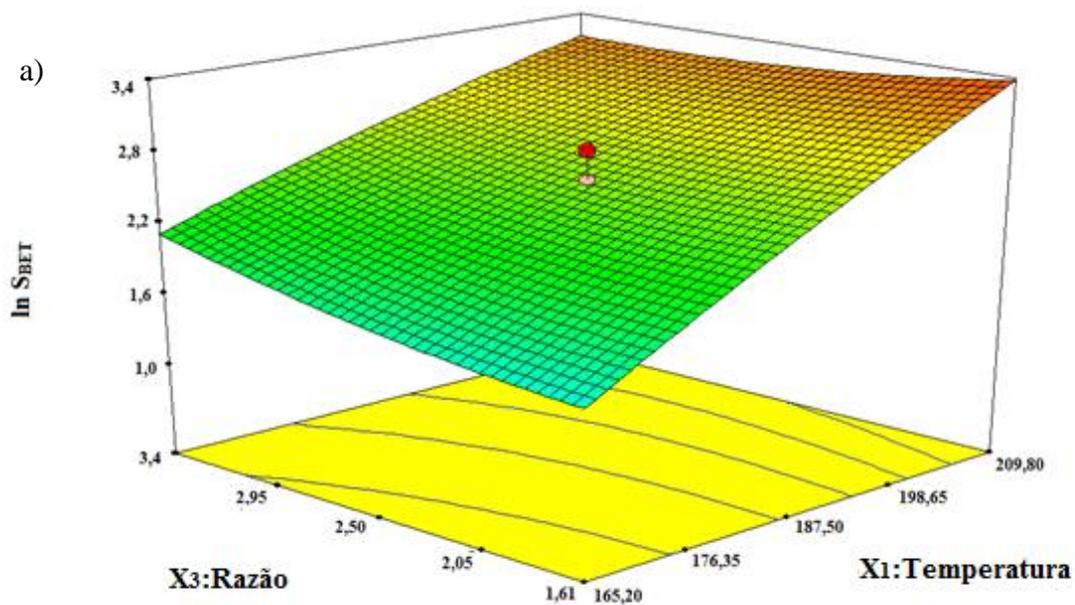


Figura 6. Análise da distribuição dos resíduos.

5.4. Superfícies de resposta

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta em função de dois fatores, mantendo o terceiro no ponto central, são apresentados na Figura 7. Como pode ser visto em todos os gráficos, os maiores valores de respostas são observados quando os fatores estão nos seus níveis máximos. As Figuras 7a e b, mostram a influência da temperatura com a razão água:precursor e tempo, respectivamente. A temperatura foi o fator que mais influenciou na resposta e o fator razão água:precursor, por sua vez, não foi significativo, como confirmado pela Equação 20. A Figura 7c apresenta os valores da resposta em função da razão e tempo. A característica côncava da superfície está em concordância com o termo quadrático x_2^2 (Equação 20), na qual pode ser observado que a resposta aumenta para valores de tempo até aproximadamente 200 min.



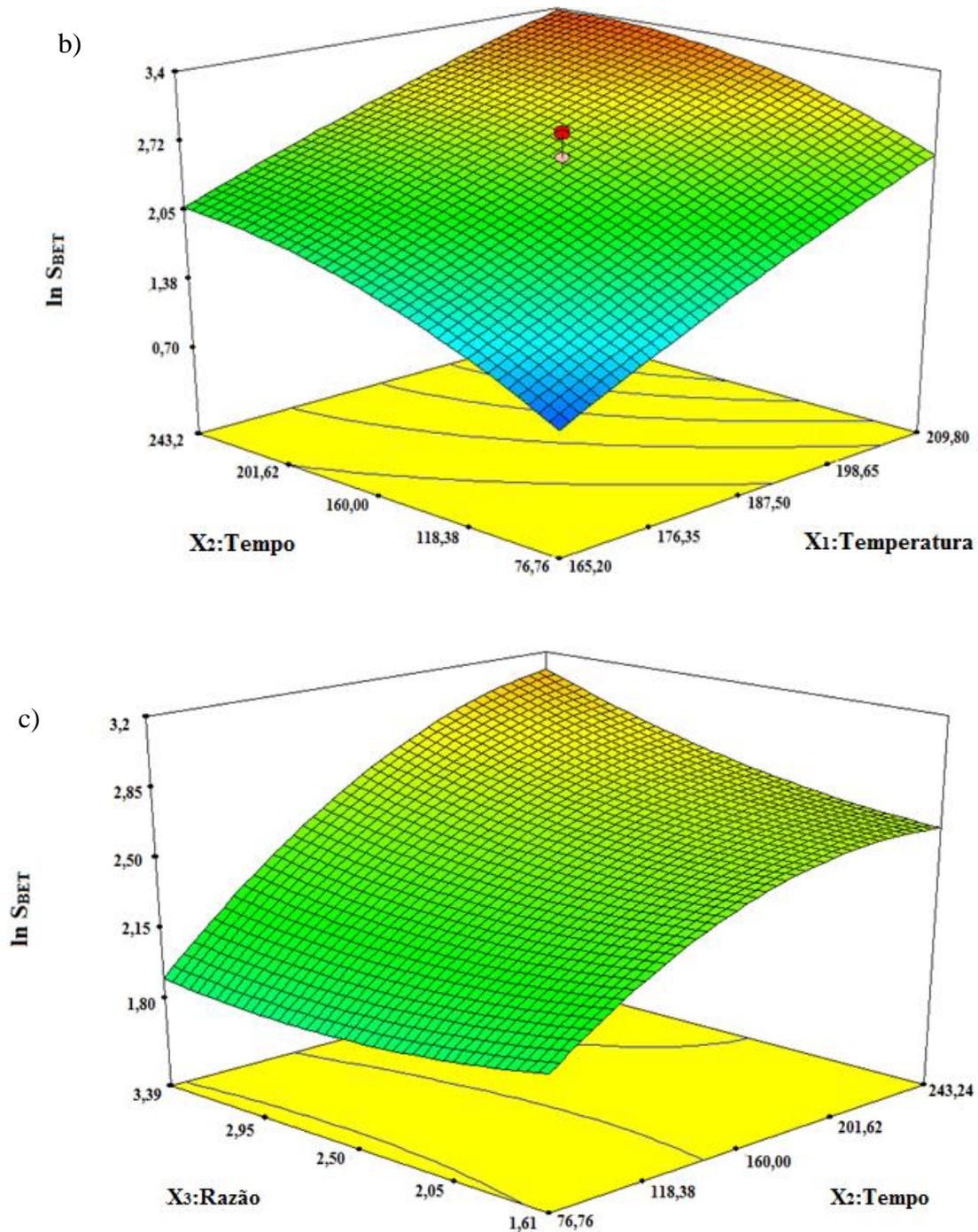


Figura 7. Superfícies de resposta tridimensional para $\ln S_{BET}$: (a) razão água:precursor e temperatura, (b) temperatura e tempo, (c) razão água:precursor e tempo.

5.5. Otimização das condições de síntese do hidrocarvão

A otimização das condições de preparo do hidrocarvão foi realizada a partir da função desejabilidade. A função baseia-se na hipótese de que a qualidade de um produto

ou processo que possui muitas características não é aceitável se uma delas estiver fora de um limite desejável. Isto é possível de se obter convertendo as respostas múltiplas em uma única, combinando as respostas individuais em uma função composta, seguido por sua otimização (Derringer e Suich,1980). A função desejabilidade permite encontrar o valor ideal para todas as variáveis avaliadas, incluindo as prioridades do pesquisador durante o procedimento de otimização, podendo maximizar ou minimizar uma resposta. Os valores descritos na função são compreendidos entre 0 e 1, onde 0 representa uma resposta completamente indesejável, e 1 representa o valor mais desejável (Candiotti et al., 2014).

O software Design Expert® forneceu 22 condições de otimização dentro da faixa experimental estudada. Dentre estas foi selecionada a condição que obteve o maior coeficiente de desejabilidade que foi de 0,966. O coeficiente foi obtido para as seguintes condições experimentais: temperatura de 210 °C, tempo de 243 minutos e razão água:precursor de 3,4 (v:m), os quais, de acordo com o modelo, forneceram o valor de S_{BET} de 33,3 $m^2 g^{-1}$.

Com o propósito de avaliar a concordância do valor predito pelo modelo e valor experimental, o experimento foi reproduzido, assim como uma outra condição experimental atribuída ao ponto central do planejamento (Tabela 5). De acordo com os resultados, o valor do modelo proposto apresentou boa concordância com os dados experimentais obtidos, o que pode ser constatado a partir do baixo valor de coeficiente de variação (6,04 %). A condição 2 apresentou valores de coeficiente de variação de 13,3 %. Esta maior variação está relacionada ao menor valor da área superficial, o que pode levar a um maior erro analítico.

Tabela 5. Condições de otimização sugeridas pelo software Design Expert® e verificação do modelo.

Condições	T (°C)	t (min)	água:precursor (v:m)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	$S_{BET (exp)}$ ($m^2 g^{-1}$)	Δ (%)
1	210	243	3,40	33,3	31,3	6,04
2	188	160	2,50	12,9	14,7	13,3

5.6. Caracterização do hidrocarvão produzido nas condições ótimas (HC_{ot})

5.6.1. Propriedades texturais

A Figura 8 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do HC_{ot} . De acordo com a classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), HC_{ot} apresentou uma isoterma classificada como tipo III com presença de histerese. A isoterma do tipo III apresenta uma característica convexa, a qual mostra uma adsorção inicial lenta de N_2 até $p/p^0 \sim 0,5$, seguida de um aumento abrupto de adsorção e presença de histerese. Há uma série de sistemas que resultam em isotermas com curvatura gradual. Zhu et al., (2014) apresentaram em seus estudos o mesmo perfil de isoterma para hidrocarvões preparados a partir do resíduo *Salix psammophila*.

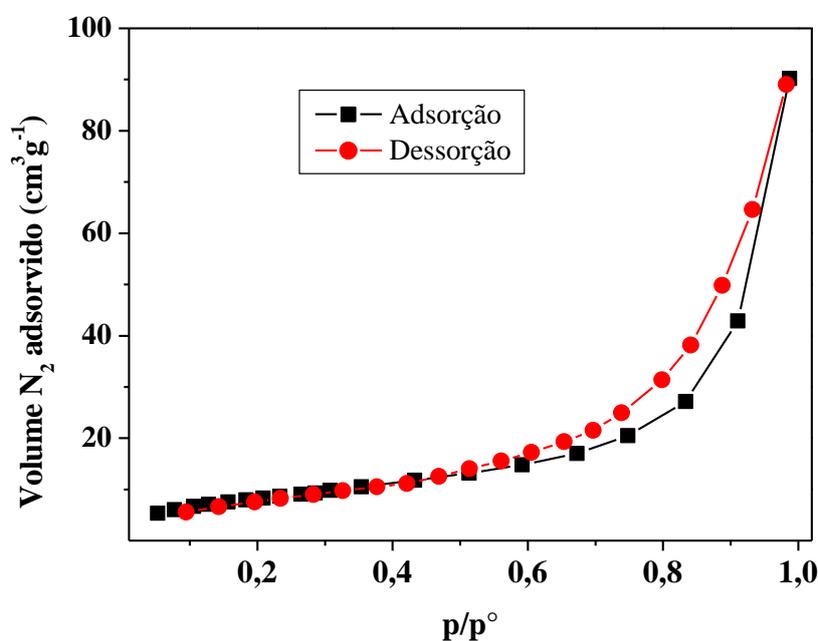


Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o HC_{op} .

A Figura 9 apresenta a distribuição de tamanhos de poros do HC_{ot} . Como pode ser visto, o material possui uma ampla faixa de distribuição de poros, sendo constituído predominantemente por mesoporos, com valor de diâmetro médio de 17,83 nm (178,3 Å).

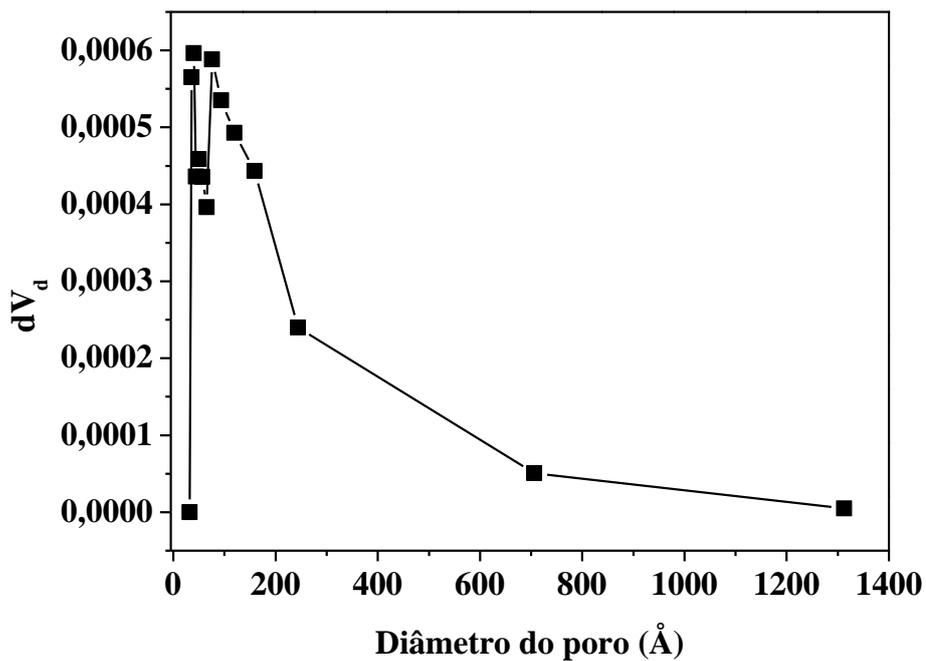


Figura 9. Distribuição de tamanho de poros para o HC_{ot}.

A Tabela 6 mostra os valores de área superficial (S_{BET}) do hidrocarvão obtido nas condições ótimas (HC_{ot}) e de diferentes hidrocarvões relatados na literatura. O HC_{ot} possui valores de S_{BET} superiores a maioria dos materiais apresentados, e semelhante ao hidrocarvão do caule de girassol.

Tabela 6. Comparação entre a área superficial do HC_{ot} com hidrocarvões descritos na literatura.

Condições de preparo					
Precursor	S_{BET} (m² g⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo	Razão (v:m)	Referências
Resíduo Salix psammophila	7,16	300	-	0,0125	Zhu et al., (2014)
Resíduos alimentares	6,07 e 1,01	250 e 350	20 min	4,00	Parshetti et al, (2014)
Taninos	>10,0	130-200	1-144 h	32,0	Braghiroli et al., (2013)
Caule de girassol	31,3	200	20 h	20,0	Román et al., (2013)
Celulose comercial	27,8	230	6 h	0,010	Diakité et al., (2013)
Cachos de palma	8,03	250	20 min	10,0	Parshetti et al., (2013)
Casca de café	31,3	210	243 min	3,41	Presente trabalho

5.6.2. Análise de FT-IR

A análise de FT-IR possibilita identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. A Figura 10 apresenta os espectros de FT-IR obtidos para o HC_{ot} e o precursor.

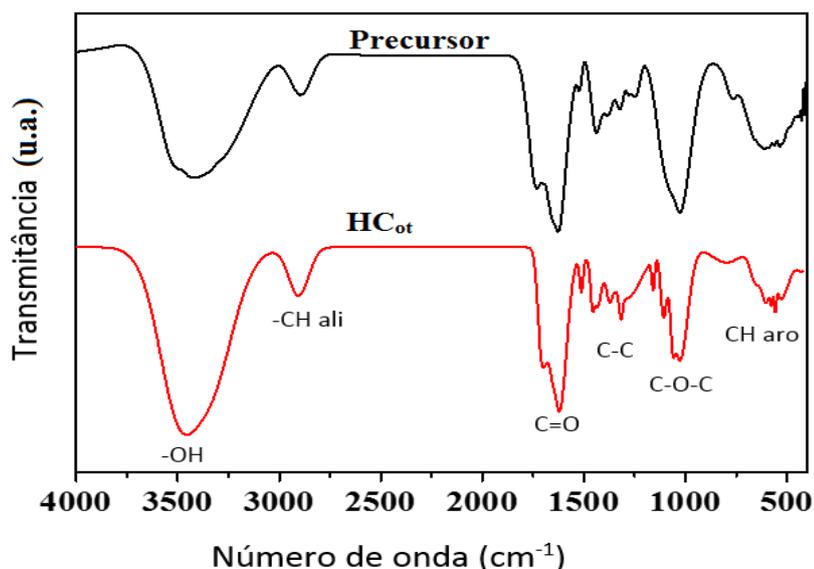


Figura 10. Espectros FT-IR para o precursor e o HC_{ot}.

Os espectros de FT-IR do precursor e do HC_{ot} apresentaram perfis semelhantes. Esta similaridade indica que a biomassa não foi completamente decomposta sob as condições empregadas. No entanto, é possível observar uma diminuição de intensidade nas bandas referentes às ligações C-O-C e C-H, que são atribuídas à compostos aromáticos, após o processo de CH.

A frequência vibracional típica de grupos funcionais O-H apresenta pico em aproximadamente 3500 cm⁻¹, o qual foi observado tanto no espectro do precursor quanto no HC_{ot}. As bandas entre 2970 cm⁻¹ e 2840 cm⁻¹ representam vibrações de estiramento CH_n, que são indicativos de compostos alifáticos e aromáticos (Parshetti et al., 2013). Os picos em 1620 cm⁻¹ podem ser atribuídos a vibração da ligação presente em grupamento cetona C=O (Deng et al., 2010).

Os espectros apresentaram também frequências de vibração em 1378, 1465 e 1427 cm⁻¹ que foram atribuídas as ligações C-H. O pico em 1163 cm⁻¹ foi atribuído o estiramento vibracional de grupamentos éster (C-O-C) (Lopes e Fascio, 2004). A banda na região entre 500-800 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento vibracional de C-H e =CH₂ de aromáticos.

5.6.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias da casca de café e do HC_{ot} são mostradas na Figura 11. Como pode ser visto (Figura 11a), o precursor apresentou uma morfologia de material não rugosa. Por outro lado, HC_{ot} (Figura 11b) apresentou uma superfície com estrutura porosa rudimentar com cavidades semelhantes a favos de mel, indicando mudanças de em sua superfície, o que corrobora com os dados de área superficial BET e com os espectros de FT-IR.

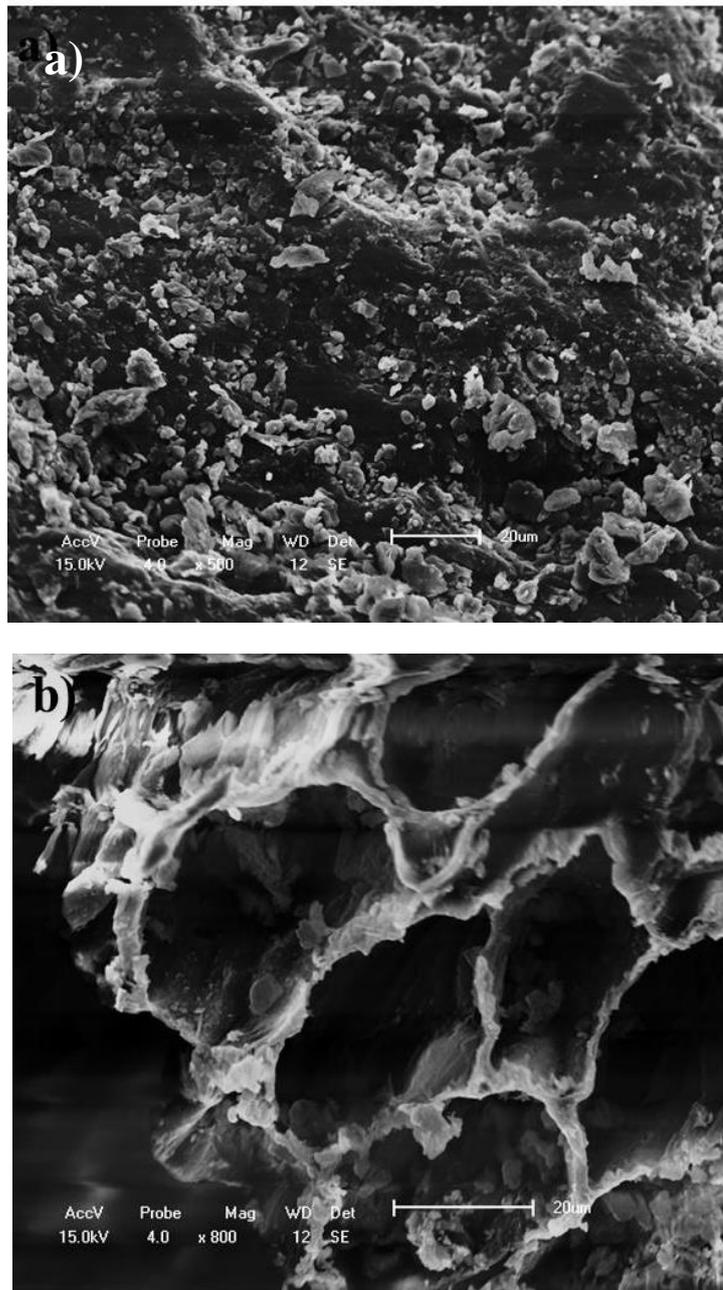


Figura 11. Micrografias obtidas para a casca de café (a) e o HC_{ot} (b) ampliadas 800x.

5.6.4. Análises de TGA e DTG

Os termogramas obtidos para o precursor *in natura* e para o HC_{ot} são apresentadas na Figura 12.

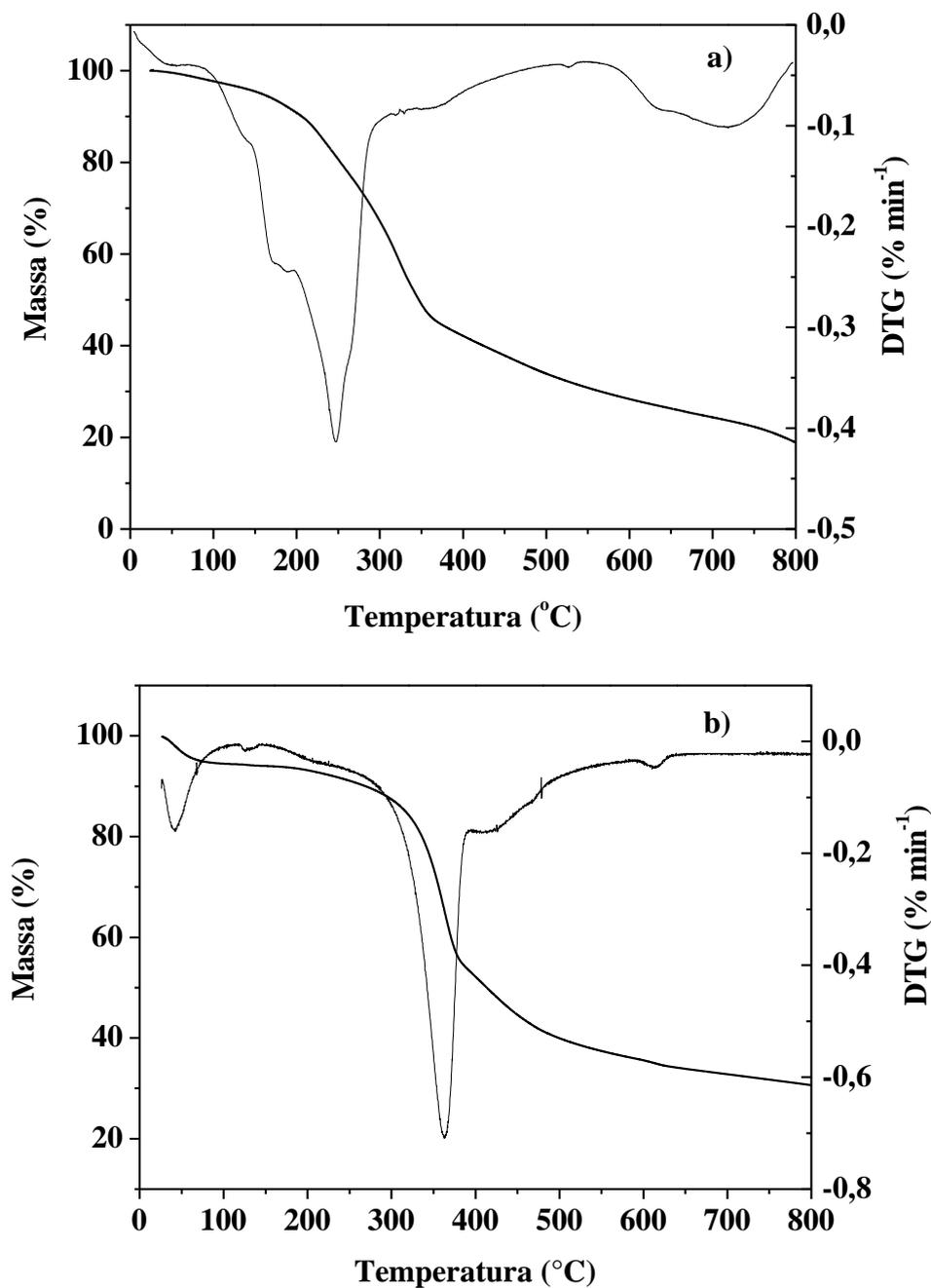


Figura 12. Curvas de TG e DTG do precursor *in natura* (a) e do HC_{ot} (b).

De acordo com a Figura 12a, pode ser observado no termograma e DTG três regiões características de perda de massa. A primeira corresponde a perda de umidade em baixas temperaturas. A segunda região observada no DTG do precursor (Figura

12a), que compreende a faixa de temperatura entre 150 e 320 °C, apresentou uma elevada perda de massa (~50 %). A banda em aproximadamente 200 °C é relatada como característica à decomposição da hemicelulose. Com o aumento da temperatura, ocorre uma sobreposição entre a banda de decomposição da hemicelulose e da celulose, a qual tem sido relada como característica à região de aproximadamente 320 °C (Ghetti et al., 1996; Gao et al., 2013; Pala et al., 2014). Para temperaturas elevadas, é possível observar uma perda gradual de massa, sendo que, em aproximadamente 800 °C, o precursor apresentou 20 % de massa remanescente. Nabais et al. (2008) encontraram resultados similares para análise de TGA da casca de café.

Após o tratamento hidrotermal do precursor (Figura 12b), o TG e DTG do HC_{ot} apresentou um deslocamento da banda de maior intensidade para valores de temperatura em torno de 360 °C, quando comparado com os resultados do precursor. Este deslocamento na banda de degradação está relacionado a dois parâmetros distintos (tempo e temperatura). Gao et al. (2013) observaram em seu estudo que maiores tempos de residência (carbonização) favorecem a hidrólise completa da celulose e hemicelulose à hidrocarvão, o que, conseqüentemente atribui maior resistência térmica e maior área superficial ao material. Pala et al. (2014) sintetizaram hidrocarvões e observaram que com o aumento da temperatura de carbonização, ocorreu um deslocamento da banda de decomposição de maior intensidade no DTG para valores superiores de temperatura. Este deslocamento está relacionado à formação de produtos de recombinação (repolimerização) com maior estabilidade térmica. Estes fatos corroboram com os termos x_1 e x_2 da Equação 20, os quais mostram que mantendo a temperatura e o tempo no nível superior, um incremento no valor de área superficial é esperado, uma vez que reações efetivas de hidrólise e recombinação levam ao desenvolvimento de porosidade.

5.6.5. pH_{PCZ}

A determinação do valor de pH_{PCZ} de materiais é importante para o entendimento dos principais mecanismos de adsorção. O pH_{PCZ} prevê a carga superficial do adsorvente de acordo com o pH da solução. Quando o $pH_{solução} < pH_{PCZ}$, os sítios superficiais do material estão protonados (carga positiva); e para $pH_{solução} > pH_{PCZ}$, os grupos ionizáveis perdem seus prótons gerando cargas negativas. O conhecimento da carga superficial do adsorvente e característica iônica do adsorbato permite prever se há interações eletrostáticas entre eles, de forma que o valor do pH pode favorecer ou não o processo de adsorção.

A Figura 13 apresenta o gráfico de determinação pH_{PCZ} do HC_{ot} . O valor de pH_{PCZ} é determinado quando a correlação entre os valores de ΔpH for igual a zero (Prahas et al., 2008). A partir da figura, pode ser visto que o valor de pH_{PCZ} foi 5,1, indicando uma característica ácida do material. Desta forma, os materiais apresentam superfície positiva quando o pH da solução for menor que 5,1 e negativa para valores maiores que 5,1.

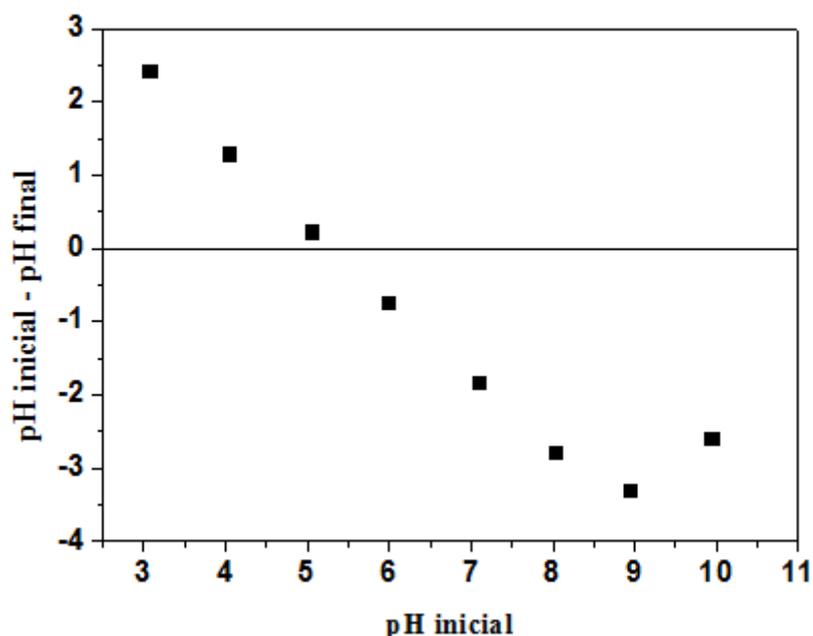


Figura 13. pH no ponto de carga zero para o HC_{ot} .

5.7 Estudos de adsorção do corante Azul de Metileno (AM)

5.7.1 Efeito do pH na adsorção

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes a serem investigados, uma vez que ele pode influenciar diretamente nos mecanismos de adsorção. A Figura 14 apresenta o efeito do pH na adsorção do corante AM sobre o HC_{ot} . De acordo com os resultados, os maiores valores de capacidade de adsorção (q_m) foram observados em pHs superiores à 3,0. Estes resultados estão em concordância com o pH_{PCZ} (5,1), no qual prediz que em $pH > pH_{PCZ}$ a superfície do material estará carregada negativamente. Portanto, para valores altos de pH há uma maior interação entre o HC_{ot} e corante catiônico - AM (Bouaziz et al., 2015). Assim, foi selecionado o valor de pH solução do corante de 5,50 para os estudos de adsorção subsequentes.

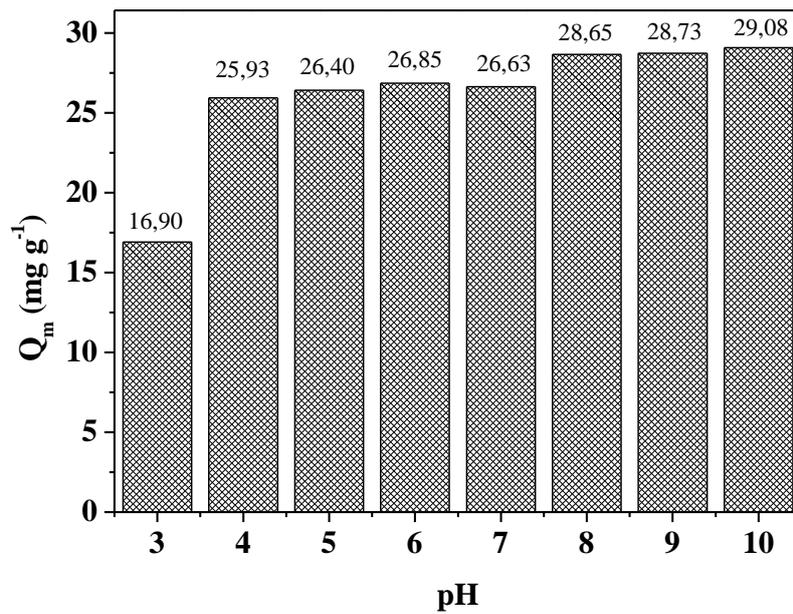


Figura 14. Quantidade adsorvida de AM em função do pH.

5.7.2 Cinéticas de adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do AM, em diferentes concentrações e os ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich são mostrados na Figura 15.

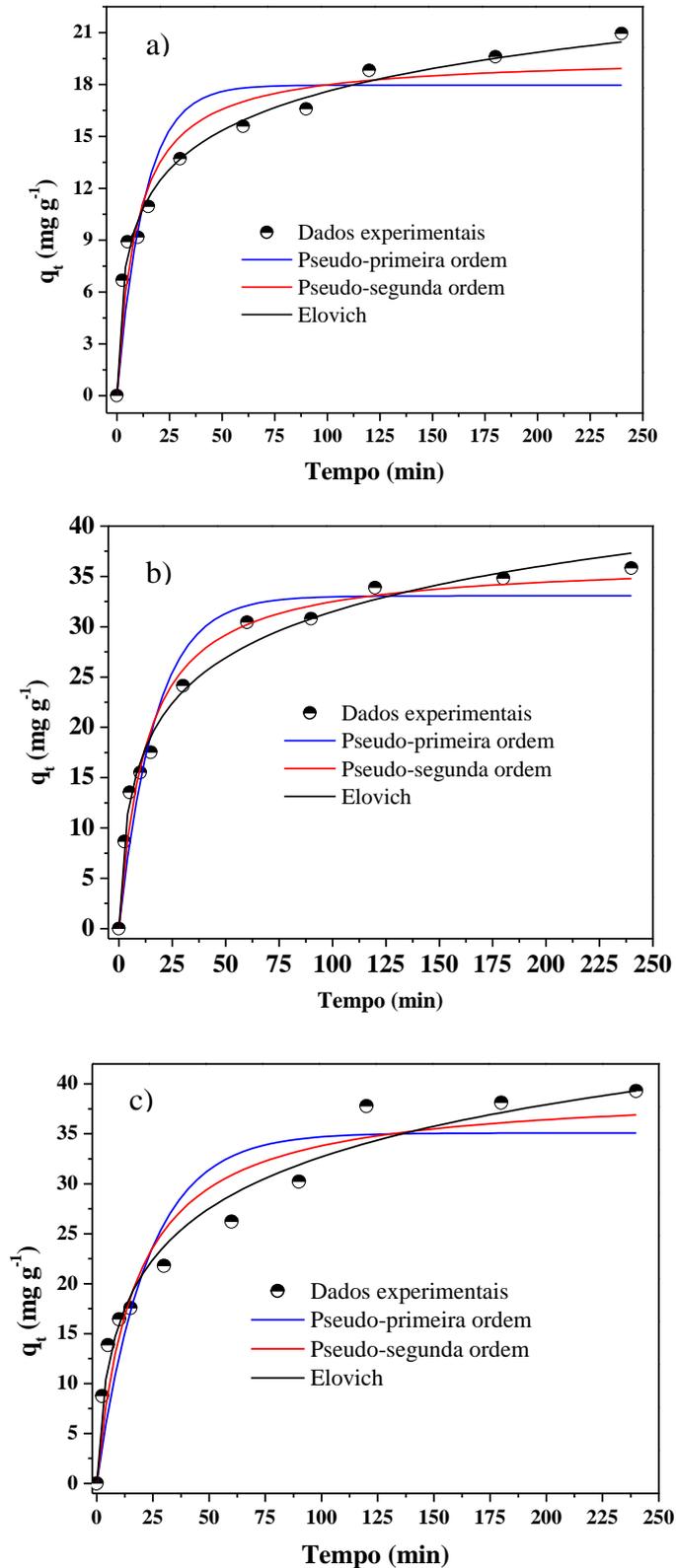


Figura 15. Cinética de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich para as concentrações iniciais de Azul de Metileno de 100 mg L^{-1} (a), 300 mg L^{-1} (b) e 500 mg L^{-1} (c).

De acordo com os resultados, pode ser visto que a taxa de adsorção para as três diferentes concentrações iniciais (100, 300 e 500 mg L⁻¹) foram maiores nos 60 min iniciais do processo e que o sistema entra em equilíbrio após 120 min. Os parâmetros cinéticos, coeficientes de determinação (R^2) e Δq_e dos ajustes dos modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.

	Concentrações Iniciais (mg L ⁻¹)		
	100	300	500
$q_{e,exp}^a$ (mg g ⁻¹)	20,95	35,82	39,28
Pseudo-primeira ordem			
q_e^a (mg g ⁻¹)	17,97	33,07	35,09
k_1^b (min ⁻¹)	0,0776	0,0589	0,0452
h_0^c (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	25,06	64,42	55,59
R ²	0,8769	0,9471	0,8805
Δq_e^d (%)	17,93	18,86	26,32
Pseudo- segunda ordem			
q_e^a (mg g ⁻¹)	19,65	36,62	39,46
k_2^e (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00547	0,00215	0,00152
h_0^c (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,11	2,88	2,36
R ²	0,9419	0,9798	0,9379
Δq_e^d (%)	13,16	12,68	18,54
Elovich			
α^f (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	6,99	7,39	5,48
β^g (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,304	0,149	0,131
R ²	0,9909	0,9899	0,9783
Δq_e^d (%)	7,14	12,26	12,22

$q_{e,exp}^a$ (mg g⁻¹)=quantidade adsorvidas no equilíbrio, k_1^b (min⁻¹) = constante da velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min⁻¹), h_0^c (mg g⁻¹ min⁻¹)=taxa inicial de adsorção, Δq_e^d (%)=desvios padrões normalizados, k_2^e (g mg⁻¹ min⁻¹)=constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem, α^f (mg g⁻¹ min⁻¹)=taxa de adsorção inicial, β^g (g mg⁻¹ min⁻¹) =taxa de dessorção relacionada a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção.

Analisando os parâmetros para os três modelos propostos (Tabela 7), observa-se que o modelo de Elovich é o que melhor descreveu a cinética de adsorção, para todas as concentrações estudadas, uma vez que apresentou maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) e menores valores de desvios padrões normalizados (Δq_e). O modelo de Elovich indica que o mecanismo envolvido no processo de adsorção é a quimissorção. O valor de α corresponde a taxa de adsorção inicial e β a taxa de dessorção. Como pode ser visto na Tabela 7, o maior valor de α comparado a β mostra a viabilidade do processo de adsorção (Khan et al., 2015).

5.7.3 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos à temperaturas constantes. Estudos envolvendo isotermas de adsorção pode indicar a quantidade de um determinado soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente, em função da concentração em equilíbrio do soluto em solução (Bohn et al., 1979).

A partir das isotermas de adsorção é possível compreender como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação da solução requerida poderá ser alcançada. Assim, informações quanto uma estimativa da quantidade máxima de adsorção e a viabilidade econômica poderá ser conseguida (Vasques, 2008).

A Figura 16 mostra os dados experimentais e os ajustes dos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. De acordo com os resultados, o aumento da concentração inicial de AM promoveu um aumento no valor de q_e , o qual apresentou valor de $q_{e_{exp}}$ máximos de aproximadamente 35 mg g⁻¹ (Fig. 16a). O valor aqui obtido é comparável aos encontrados na literatura para biocarvões, os quais não foram submetidos a qualquer processo de ativação. Vadivelan e Kumar (2005) obtiveram valores de q_e 40,58 mg g⁻¹ para biocarvões de casca de arroz. Sun et al. (2013) investigaram a adsorção de AM para diversos materiais adsorventes os quais apresentaram valores de q_e de 9,50 mg g⁻¹ para os biocarvões de resíduos de digestão anaeróbica; 2,66 mg g⁻¹ para casca de palma e 2,06 mg g⁻¹ eucalipto.

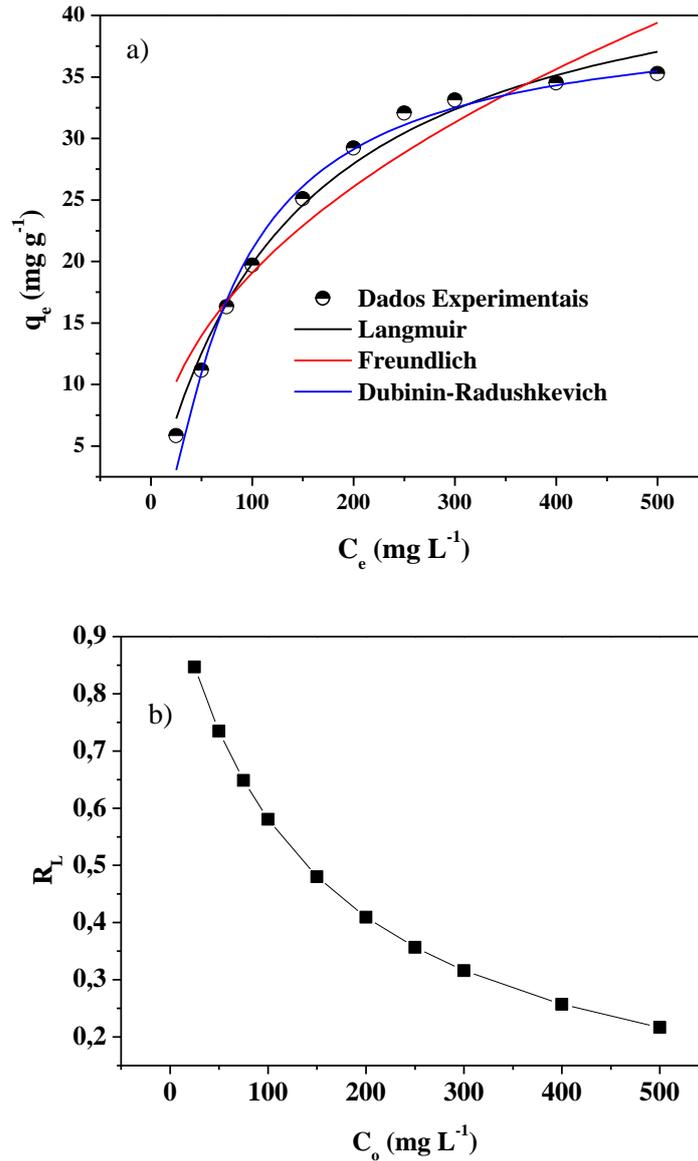


Figura 16. Ajustes não lineares das isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (a) e fator de separação do ajuste de Langmuir (b).

A Figura 16b mostra o fator de separação (R_L) para a isoterma de Langmuir, a qual pode ser utilizado para determinar se a adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). Como pode ser observado, o processo de adsorção é favorável para todo intervalo de concentração inicial investigado, uma vez apresentou valores R_L menores do que 1,0.

Os parâmetros isotérmicos e os valores de R^2 e Δq_e são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.

Langmuir	Freundlich	D.R
q_m^a (mg g ⁻¹) = 47,30	K_F^e (L mg ⁻¹) = 2,396	q_m^g (mg g ⁻¹) = 40,47
K_L^b (L mg ⁻¹) = $7,2 \times 10^{-3}$	n_F^f = 2,22	K_{DR}^h (mol ² J ⁻²) = $1,3 \times 10^{-2}$
R_L^c = 0,8470-0,2169		E^i (kJ mol ⁻¹) = 6,13
R^2 = 0,9873	R^2 = 0,9247	R^2 = 0,9875
Δq^d (%) = 9,22	Δq^d (%) = 27,2	Δq^d (%) = 16,2

q_m^a (mg g⁻¹) = quantidade adsorbato adsorvida quando toda a superfície está coberta por monocamada, K_L^b (L mg⁻¹) = constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção, R_L^c = fator de separação, Δq^d (%) = desvios padrões normalizados, K_F^e (L mg⁻¹) = constante de Freundlich que representa a capacidade máxima de adsorção em multicamadas, n_F^f = constante adimensional que mede a intensidade da adsorção, q_m^g (mg g⁻¹) = capacidade máxima de adsorção, K_{DR}^h (mol² J⁻²) = constante referente a energia livre envolvida na adsorção e E^i (kJ mol⁻¹) = simboliza o potencial de Polanyi.

Analisando os valores de R^2 e Δq_e , os três modelos de isotermas propostos apresentaram valores de $R^2 > 0,92$ e valores de Δq_e que variaram de 9,22 a 27,2, indicando que preferencialmente o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

O modelo de Langmuir apresentou um bom ajuste aos dados experimentais sendo aproximadamente equivalente ao modelo de Dubinin Radushkevich. Esse modelo assume que a adsorção ocorre em monocamadas, sendo que apenas uma molécula do adsorbato ocupa um sítio livre do adsorvente.

O parâmetro n_F da isoterma de Freundlich geralmente é usado para indicar quando a adsorção é linear ($n_F = 1$), quando é um processo químico ($n_F < 1$) ou quando o processo físico é favorável ($n_F > 1$). O valor de n_F obtido foi de 2,22 o que significa que o processo de adsorção física é favorável (Vargas et al., 2012).

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) fornece informações quanto o tipo de adsorção e a natureza da interação entre o adsorbato e o sólido.

Adicionalmente, ele indica que o espaço de sorção na vizinhança da superfície do sólido é caracterizado por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção (Fu et al., 2008). A energia média de sorção (kJ mol^{-1}) é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. Se o processo de adsorção é de natureza física, a média da energia de adsorção (E) é de $1\text{--}8 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto que no caso de adsorção química deve ser maior do que 8 kJ mol^{-1} (Hasany; Chaudhary, 1996; Tripathy; Raichur, 2007). De acordo com os resultados (Tabela 8), o valor de E foi $6,13 \text{ kJ mol}^{-1}$, logo o processo de adsorção pode apresentar uma natureza física, o que está de acordo com a avaliação da isoterma de Freundlich.

6. Conclusão

A casca de café foi investigada como um precursor em potencial para preparação de hidrocarvões. A metodologia de superfície de resposta empregada para avaliar os efeitos dos parâmetros no processo hidrotermal mostrou que os fatores tempo e temperatura são significativos para o desenvolvimento de porosidade do material. O hidrocarvão ótimo (HC_{ot}), o qual apresentou maior resposta (S_{BET}) foi obtido utilizando temperatura de 210°C , tempo de carbonização de 243 min e razão água precursor de 3,41 (v:m), que resultou em uma área superficial $31,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O modelo cinético de Elovich foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção do corante AM na superfície do HC_{ot} para todas as concentrações estudadas. Os estudos de equilíbrio de adsorção do corante AM indicaram que preferencialmente o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, o qual apresentou valores máximos de capacidade de adsorção de aproximadamente 35 mg g^{-1} . Deste modo, a otimização do processo de síntese do hidrocarvão se mostrou eficiente pois obteve-se um desenvolvimento da porosidade resultando em um material com propriedades adsortivas.

7. Referências

- Ahmed M. J.. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review. Journal of Environmental Chemical Engineering. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.027> (2015).
- Agricultura, disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafes/saiba-mais>> acessado em 04 de novembro de 2015.
- Al-Degs Y. S., El-Barghouthi M. I., El-Sheikh A. H., Walker G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77(1) (2008) 16–23.
- Ahmad M., Lee S. S., Dou X., Mohan D., Sung J., Yang J. E., Sik Ok Y. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology* 118 (2012) 536–544.
- Ahmad M. A., Rahman N. K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 170 (2011) 154–161.
- Aksu, Z. . Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* 40 (2005) 997–1026.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ (ABIC). História. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publico/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38> >. Acesso em: 13 de agosto, 2014.
- Atkins P. W.; Paula J.; Físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- Atkins P. W.; Físico-Química. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997, v. 3, p. 106.
- Barcelos, A.F., Paiva, P. C. A., Pérez, J.R.O., Santos, V.B., Cardoso, R.M. Composição química da casca e polpa desidratada de café (*Coffea arábica* L.) armazenadas em diferentes períodos. II Simpósio de Pesquisas dos Cafés do Brasil (2002) 818-825.
- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L.. Preparation characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1203–1212.
- Barros Neto B., Scarminio S. I., Bruns R. E.. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento. Quarta edição. Porto Alegre: Bookman , 2010.

- Barros M. A. S. D., Arroyo P. A.; Métodos de remoção de cromo de águas residuais. Métodos de adsorção. Maringá: Universidade Estadual de Maringá (2002) 76-99.
- Bekalo S. A., Reinhardt H.-W.. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Materials and Structures* 43 (2010) 1049-1060.
- Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escalera L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76 (2008) 965–977
- Braghiroli F.L., Fierro V., Izquierdo M.T, Parmentier J., Pizzi A., Celzard A. Kinetics of the hydrothermal treatment of tannin for producing carbonaceous microspheres. *Bioresource Technology* 151 (2014) 271–277.
- Bouaziz F., Koubaa M., Kallel F. , Chaari F., Driss D.,Ghorbel R. E., Chaabouni S. E. Efficiency of almond gum as a low-cost adsorbent for methylene blue dye removal from aqueous solutions. *Industrial Crops and Products* 74 (2015) 903–911.
- Box G. E. P., Hunter, J. S. Multifactor experimental designs for exploring response surfaces. *The Annals of Mathematical Statistics* 28 (1957) 195-241.
- Candioti L. V., Zan M. M. , Cámara M. S., Goicoechea H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* 124 (2014) 123–138.
- Cazetta A. L., Azevedo S. P., Pezoti O. , Souza L. S., Vargas Al. M.M. , Paulino A. T., Moraes J. C.G. , Almeida V. C.. Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110 (2014) 455–462.
- Cazetta A.L, Junior O. P., Vargasa A. M.M., Silva A. P., Zouc X., Asefac T., Almeida V. C. Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101 (2013) 53–60.
- Chen X. , Li Z. , Wei L., Li X. , Liu S. , Gu J. Fabrication of hierarchical cabbage-like carbonaceous materials by one-step cobalt-assisted hydrothermal carbonization of furfural. *Microporous and Mesoporous Materials* 210 (2015) 149-160.
- Chen J. P.; Wu S.; Chong K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41 (2003) 1979-1986.
- Chiou M.-S., Ho P.-Y., Li H.-Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments* 60 (2004) 69–84.

- Claudino, A.; Minozzo, A. P. Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Acompanhamento da Safra Brasileira-Primeira Estimativa Café, Safra 2013. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&ordem=produto>>. Acesso em: 13 de agosto 2014.
- Crini G., Badot P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recente literature. *Progress in Polymer Science*, Elmsford 33 (2008) 399-447.
- Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Berte F., Gazzani G. In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000)1449–54.
- Diakité M. , Paul A. , Jäger C. , Pielert J. , Mumme J. Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. *Bioresource Technology* 150 (2013) 98–105.
- Dinçer A.R., Gunes Y., Karakaya N., Gunes E. Comparison of activated carbon and bottom ash for removal of reactive dye from aqueous solution. *Bioresource Technology* 98 (2007) 834–839.
- Deng, H.; Li, G.; Yang, H.; Tang, J.; Tang, J.; Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Chemical Engineering Journal*, 163 (2010) 373-381.
- Derringer G., Suich R. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality Technology* 12 (1980) 214–219.
- El-Zawahry M. M., Abdelghaffar F., Abdelghaffar R. A., Hassabo A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers* 136 (2016) 507–515.
- Fakkaew K., Koottatep T., Polprasert C. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. *Bioresource Technology* 192 (2015) 328–334.

- Falco C., Marco-Lozar J.P., Salinas-Torres D., Morallo'n E., Cazorla-Amoro's D., Titirici M.M., Lozano-Castello D. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon* 62 (2013) 346 – 355.
- Fan, J., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L., Shi, Q. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. *Desalination* 267 (2011) 139-146.
- Fang J., Gao B., Chen J., Zimmerman A. R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chemical Engineering Journal* 267 (2015) 253–259.
- Fávere V. T., Riella H. G., Rosa S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propril-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corante reativos em solução aquosa. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 7 (2010) 1476-1481.
- Fernandez M.E. , Ledesma B. , Román S. , Bonelli P.R. ,Cukierman A.L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology* 183 (2015) 221–228.
- Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2-10.
- Freundlich, H.M.F. Über die adsorption in Lösungen. *Z.; Physical Chemistry* 57(A) (1906) 385-470.
- Fu L. et al. Comment on “The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite”. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 851-854.
- Gao Y., Wang X., Wang J., Li X., Cheng J., Yang H.,Chen H. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy* 58 (2013) 376-383.
- Gao F., Shao G. , Qu J. , Lv S. , Li Y. , Wu M. Tailoring of porous and nitrogen-rich carbons derived from hydrochar for high-performance supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta* 155 (2015) 201–208.
- Ghetti P., Ricca L., Angelini L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* 75 (1996) 565-X.

- Giraldo L., Moreno-Pirajan J. C. Synthesis of Activated Carbon Mesoporous from Coffee Waste and Its Application in Adsorption Zinc and Mercury Ions from Aqueous Solution. *Journal of Chemistry* 9 (2012) 938-948.
- Gupta, V.K., Suhas . Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J.; Environmental Management* 90 (2009), 2313–2342.
- Gonçalves M. , Guerreiro M. C., Oliveira L. C. A., Solar C., Nazarro M., Sapag K. Micro Mesoporous Activated Carbon from Coffee Husk as Biomass Waste for Environmental Applications. *Waste and Biomass Valorization* 4 (2013) 395-400.
- Hao W., Björkman E. ,Lilliestråle M. ,Hedin N. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. *Applied Energy* 112 (2013) 526–532.
- Hasany, S. M.; Chaudhary, M. H. Sorption Potential of Haro River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution. *Applied Radiation and Isotopes* 47 (1996) 467-471.
- Horvat A. J. M., Babić S., Pavlović D. M., Ašperger D., Pelko S., Kaštelan-Macan M. Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 31(2012) 61–84.
- Ho S.Y.; McKAY G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering journal* 70 (1998) 115-124.
- Ignatowicz K. A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 4931-4938.
- Internacional Coffee Organization, disponível em http://www.ico.org/pt/botanical_p.asp#sthash.ubH4axVU.dpuf acessado em 06 de novembro de 2015.
- Inyang H. I., Onwawoma A., Bae S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil & Tillage Research* 155 (2016) 124–132.
- Ismadji S., Tong D. S. , Soetaredjo F. E. , Ayucitra A. , Yu W. H. , Zhou C. H. Bentonite hydrochar composite for removal of ammonium from Koi fish tank. *Applied Clay Science* 119 (2016) 146–154.
- Jain A., Balasubramanian R., Srinivasan M.P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 789–805.

- Jin, F. Application of hydrothermal reactions to biomass conversion. 2014. Springer, Berlin. ISBN:9783642544576.
- Jusoh, A., Hartini, W.J.H., Ali, N., Endut, A. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. *Bioresource Technology* 102 (2011) 5312-5318.
- Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 87 (2003) 129–132.
- Kambo S., Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 359–378.
- Khan, T.A., Chaudhry, S.A., Ali, I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd (II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015) 165-175.
- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M., Kleber, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology* 44 (2010), 1247–1253.
- Kostić M. D., Bazargan A., Stamenković O. S., Veljković V. B., McKay G. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. *Fuel* 163 (2016) 304–313.
- Kumar S., Loganathan V. A. , Gupta R. B., Barnett M. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2504–2512.
- Kumar K. V., Sivanesan S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 134 (2006) 237–244.
- Landers, J., Gor, G.Y., Neimark, A.V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 437 (2013) 3-32.
- Liu T.H., Li Y.H., Du Q.J., Sun J.K., Jiao Y.Q., Yang G.M. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B* 90 (2012) 197–203.

- Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M-M, Fühner C., Bens O., Kern J., Emmerich K-H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2 (2011) 71-106.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249–275.
- Lin Y., Ma X., Peng X., Hu S., Yu Z., Fang S. Effect of hydrothermal carbonization temperature on combustion behavior of hydrochar fuel from paper sludge. *Applied Thermal Engineering* 91 (2015) 574-582.
- Lopes W. A.; Fascio M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova* 27 (2004) No. 4, 670-673.
- Lu X., Flora J. R.V., Berge N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology* 154 (2014) 229–239.
- Martin, M.J., Artola, A., Balaguer, M.D., Rigola, M. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 94 (2003), 231–239.
- Martins, A. C.; Atividade antioxidante de chás pelo método FRAP adaptado ao sistema FIA: otimização das condições a partir da metodologia de superfície de resposta, *Dissertação de Mestrado*, 72 f. Universidade estadual de Maringá, 2012.
- Mimura A. M. S., Sales J. R. C. e Pinheiro P. C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na escola*, Vol. 32 (2010).
- Monaco L.C., Sondahl M.R., Carvalho A., Crocomo O.J., Sharp W.R. Applications of tissue cultures in the improvement of coffee. In: Reinert J, Bajaj YPS, editors. *Applied and fundamental aspects of plant cell tissue and organ culture*. Berlin: Springer- Verlag (1977) 109–29.
- Murthy P.S., Naidu M.M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. *Resources, Conservation and Recycling* 66 (2012) 45 – 58.
- Myers R. H.; Montgomery, D. C. *Response surface methodology: Process end Product Optimization Using Designed Experiments*, (2nd Ed.). New York: John Wiley & Sons (2002).

- Nabais J. M. V., Nunes P., Carrott P. J.M., Carrott M. M. L. R., García A. M., Díaz-Díez M.A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 262-268.
- Nethaji, S., Sivasamy, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. *Chemosphere* 82 (2011) 1367-1372.
- Nizamuddin S. , Mubarak N.M. , Tiripathi M., Jayakumar N.S. , Sahu J.N. , Ganesan P. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel* 163 (2016) 88–97.
- Nor, N.M., Chung, L.L., Teong, L.K., Mohamed, A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 658-666.
- Oliveira I., Blöhse D. , Ramke H-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology* 142 (2013) 138–146.
- Oliveira L. S., Franca A.a S., Alves T. M., Rocha S. D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008a) 507–512.
- Oliveira W. E., Franca A. S., Oliveira L. S., Rocha S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008b) 1073–1081.
- Pala M., Cem Kantarli I., Buyukisik H. B., Yanik J. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161 (2014) 255–262.
- Parshetti G. K.; Hoekman S. K., Balasubramanian R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology* 135 (2013), 683–689.
- Parshetti G. K., Chowdhury S., Balasubramanian R. Hydrothermal conversion of urban food waste to chars for removal of textile dyes from contaminated waters. *Bioresource Technology* 161 (2014) 310–319.
- Perilli T. A. G. , Sicupira D. C., Mansur M. B. , Ladeira A. C. Q. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês. *Holos* 30 (2014) vol.3.

- Pezoti Junior, O., Cazetta A. L., Gomes R. C., Barizão E. O., Souza I. P.A.F., Martins A. C., Asefa T., Almeida V. C. Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105 (2014) 166–176.
- Perry R. H.; Green D. W.; Maloney J. O.; Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- Pereira, R. G. Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite, 66 f. Dissertação de Mestrado. Universidade estadual do sudoeste da Bahia, 2012;
- Popov S., Abdel-Fattah T., Kumar S. Hydrothermal treatment for enhancing oil extraction and hydrochar production from oilseeds. *Renewable Energy* 85 (2016) 844-853.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32-42.
- Rambo M.K.D., Schmidt F., Ferreira M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta* 2015. In Press.
- Reddy P. M. K. , Verma P. ,Subrahmanyam C. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58 (2016) 500–508.
- Reza T., M., Becker W., Sachsenheimer K., Mumme J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology* 161 (2014-a) 91–101.
- Reza T. M., Wirth, B., Lüder, U., Werner, M. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology* 169 (2014-b) 352–361.
- Román S. , Valente Nabais J.M., Ledesma B., González J.F., Laginhas C., Titirici M.M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 165 (2013) 127–133.

- Ruthven D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- Saenger M., Hartge E.-U., Werther J., Ogada T., Siagi Z. Combustion of coffee husks, *Renewable and Sustainable Energy* 23 (2001) 103–121.
- Sandermann W., Augustin H. Chemical investigation on the thermal decomposition of woo – Part III. Chemical investigation on the course of decomposition. *Holz als Roh-und Werkstoff* 22 (10) (1964) 377–378.
- Schmal M. . Cinética e reatores aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. Rio de Janeiro: Synergia (2010) 572.
- Schneider, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 157-165.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 47 (2009), 2281–2289.
- Shaw D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. London: Butterworth Heinemann, 4 ed., 1992.
- Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q., Kang Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009), 99–107.
- Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H., Xing, B. Sorption of bisphenol-A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology* 102 (2011) 5757–5763.
- Sun, K., Gao B., Ro, K.S., Novak, J.M., Wang, Z.Y., Herbert, S., Xing, B.S. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution* 163 (2012) 167–173.
- Sun L., Wan Sh. , Luo W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology* 140 (2013) 406–413.
- Titirici M.M., Antonietti, M., Baccile, N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly-to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemical* 10 (2008), 1204–1212.
- Teixeira V.G., Coutinho, F.M.B., Gomes, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova* 24 (2001) 808-818.

- Teófilo R. F. e Ferreira M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* 29 (2006) n°. 2, 338-350.
- Tseng R-L, Wu F-C , Juang R-S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 661–669.
- Tripathy, S. S.; Raichur A. M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2007) 1043-1051.
- Unur, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 92-101.
- Vadivelan V., Kumar K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 90–100.
- Vasques A. R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (2008).
- Vargas, A. M. M.; Garcia, C. A.; Reisa, E. M.; Lenzi, E.; Costa, W. F.; Almeida, V.C. NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization os preparation conditions using central composite rotatable design. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 43-50.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Martins, A.C., Moraes, J.C.G., Garcia, E.E., Gauze, G.F., Costa, W.F., Almeida, V.C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. *Chemical Engineering Journal* 181-182 (2012) 243-250.0
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanuvelu, K., Velan, M, Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column, *Journal of Hazardous Materials*, 113 (2004) 223-230.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A.R., Ro, K.S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy

metals: Batch and column tests. *Chemical Engineering Journal* 200 (2012), 673–680.

Zhang X., Cheng L., Wu X., Tang Y., Wu Y. Activated carbon coated palygorskite as adsorbent by activation and its adsorption for methylene blue. *Journal of Environmental Sciences* 33 (2015) 97-105.

Zhu X., Liu Y., Zhou C., Luo G., Zhang S., Chen J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon* 77 (2014) 627–636.