



Reaproveitamento da Borra de Café na Obtenção de Biodiesel e de Carvão Ativado Para Tratamento de Rejeitos Industriais Têxteis¹

Lais Figueredo Xavier², Tatiane dos Santos Lisboa², Ivana Lula^{3*}

Submetido 01/05/2017 – Aceito 07/05/2017 – Publicado on-line 07/05/2017

Resumo

O presente estudo foi apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) para o Curso de Engenharia Química do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IET/UniBH. Visto que, diante da crescente poluição ambiental por rejeitos domésticos e industriais, o presente estudo visa avaliar a aplicabilidade da borra de café como precursor para biodiesel e carvão ativado. Foi realizada a extração de óleo essencial de café presente na borra, e posteriormente foi realizada uma reação transesterificação deste óleo essencial visando a conversão em biodiesel, a eficiência da reação foi comprovada através de análises de RMN ¹H e cromatografia gasosa (CG). A borra de café pós-extração de óleo essencial foi ativada com agentes químicos, tratada termicamente e posteriormente transformada em carvão através de um processo de pirólise. A eficiência do carvão ativado produzido foi determinada através de ensaios adsorptivos do corante alaranjado de metila, utilizando como referência os resultados de ensaios do mesmo corante com carvão ativado comercial. Os resultados de ambos os processos foram satisfatórios, comprovando a aplicabilidade da borra de café como precursor de biodiesel e carvão ativado, simultaneamente.

Palavras-Chave: borra de café, biodiesel, carvão ativado, alaranjado de metila

Reutilization of Coffee Borage in the Obtention of Biodiesel and Activated Carbon for the Treatment of Textile Industrial Waste The present study was presented as a graduation final project for the Chemical Engineering Course of the Instituto de Engenharia e Tecnologia - IET / UniBH. Whereas, in the face of increasing environmental pollution from domestic and industrial waste, the present study aims to evaluate the applicability of coffee grounds as a precursor for biodiesel and activated carbon. The extraction of coffee essential oil contained in the used coffee grounds sludge was performed, and later a transesterification reaction of this essential oil was carried out aiming its conversion into biodiesel, the efficiency of the reaction was confirmed by ¹H NMR analysis and gas chromatography (GC). The post-extracting essential oil was activated with chemical agents, thermally treated and later transformed into charcoal through a pyrolysis process. The efficiency of the activated carbon produced was determined by adsorptive assays of the methyl orange dye, using as reference the results of tests of the same dye with commercial activated carbon. The results of both processes were satisfactory, proving the applicability of the coffee grounds as a precursor of biodiesel and activated carbon, simultaneously.

Key-words: coffee grounds, biodiesel, activated carbon, methyl orange

¹ Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) para o Curso de Engenharia Química do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IET/UniBH.

² Graduanda em Engenharia Química do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IET - Centro Universitário de Belo Horizonte - UniBH. Av. Prof. Mário Werneck, 1685 - Estoril - Belo Horizonte - MG

³ Orientador do trabalho; Professor Doutor do Instituto de Engenharia e Tecnologia - IET - Centro Universitário de Belo Horizonte - UniBH; Av. Prof. Mário Werneck, 1685 - Estoril - Belo Horizonte - MG. Doutor em Química Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear - DQ/ICEx - UFMG, Av. Antonio Carlos, 6627 - Campus da Pampulha - CEP 31270 901, Belo Horizonte MG Brasil, *e-mail para correspondência: ivanalula@ufmg.br

1. Introdução

Os problemas ambientais têm sido alvo de grande preocupação nas últimas décadas, pois vêm se tornando cada vez mais frequentes e graves, principalmente devido à intensificação do crescimento populacional e da atividade industrial (KUNZ et al., 2002). O avanço da tecnologia e da ciência permitiu que a produção industrial crescesse cada vez mais e, com esse crescimento, veio não só um aumento na produtividade dos setores, como também um aumento na degradação do meio ambiente causado pelas indústrias. Com o aumento da produção industrial, houve também um aumento de resíduos gerados por essa atividade que, na maioria das vezes, não são devidamente tratados, representando uma agressão ao meio ambiente e seus recursos naturais (KUNZ et al., 2002).

A contaminação da água, especialmente por efluentes industriais, tem sido um dos grandes problemas da sociedade atual já que põe em risco um recurso natural limitado e de extrema importância (BELTRAME, 2000). Diante da baixa oferta de água doce disponível no planeta (2,6% distribuídos em rios e lagos, leitos subterrâneos, pólos, geleiras e icebergs), a indústria têxtil consome 15% do volume total disponível de água doce no planeta em seu processamento, sendo esse recurso um dos principais insumos desse setor (DE QUADROS, 2005). Assim, a indústria têxtil possui grande destaque, pois ao mesmo tempo em que consome quantidades significativas de água em sua produção, o setor gera grandes volumes de efluentes que, se não tratados corretamente, podem causar grande contaminação ambiental (KUNZ et al., 2002).

Além de consumirem uma quantidade elevada de água, a indústria têxtil utiliza em sua produção uma grande quantidade de corantes sintéticos em seus processos de tingimento de tecidos. Por não se fixarem na fibra durante o tingimento, parte desses corantes sintéticos acabam sendo descartados como resíduos e agregando coloração aos efluentes têxteis e por apresentarem toxicidade e baixa degradabilidade, os corantes têxteis são considerados altamente perigosos (KUNZ et al., 2002; PEIXOTO, et al., 2013).

Portanto, devido ao alto consumo de água e utilização de corantes sintéticos, os efluentes da indústria têxtil têm sido taxados como uns dos mais poluentes entre os setores industriais considerando volume e composição, já que o uso desses corantes

atribui aos efluentes uma complexa mistura com elevada carga orgânica e alto teor de sais inorgânicos (PEIXOTO, et al., 2013; DE QUADROS, 2005).

Conforme dados da Organização Internacional do Café, existem cerca de 72 países produtores do grão no mundo, e o Brasil é o maior produtor e exportador mundial e o segundo maior mercado consumidor, (SINDICAFÉ-MG, 2016; DE CASTRO, 2009). Como resultado da grande produção e consumo do produto, acontece também uma grande geração de resíduos envolvendo esse setor da indústria (DA FONSECA, 2013). A borra de café se caracteriza como sendo o resíduo gerado em maior quantidade pelo café. Em torno de 48% da quantidade de café utilizado é convertido em borra (BOLIGON, 2015).

Assim, como todo resíduo, a borra de café, se não tratada adequadamente, causa impactos ao meio ambiente de diferentes maneiras. Isso se dá devido à elevada carga orgânica presente em sua composição contendo carboidratos, óleo, proteínas, taninos, cafeína e polifenóis (BOLIGON, 2015). Uma das destinações mais comuns do resíduo é sua queima para utilização como combustível. Porém, de acordo com Boligon (2015), quando queimada, a borra de café emite material particulado, contaminando a atmosfera.

De acordo com Dos Santos (2010), uma forma de reutilizar a borra de café descartada seria através da extração a fração lipídica contida no resíduo. Essa fração lipídica possui perfil similar ao dos óleos vegetais comestíveis e, por isso, pode ser usada como matéria-prima para a produção de biodiesel.

O biodiesel é produzido através de uma reação de transesterificação dos triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e pode ser uma alternativa ao uso do óleo diesel, um combustível que gera grandes quantidades de poluentes atmosféricos. Desse modo, o biodiesel possui grande interesse econômico diretamente associado à diminuição dos impactos ambientais (DOS SANTOS, 2012).

Uma outra alternativa para utilização do resíduo e aumentar o seu valor agregado é utilizá-lo como matéria-prima para a produção de carvão ativado, devido ao elevado teor de carbono, alta homogeneidade e baixo teor de cinzas apresentado pela borra de café (DE CASTRO, 2009). O carvão ativado possui alta capacidade adsorvente e vem

sendo utilizado em grande escala em processos aplicados à descontaminação ambiental, envolvendo a diminuição de poluentes ambientais e substâncias tóxicas de efluentes industriais (DE CASTRO, 2009).

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria Têxtil

A atividade têxtil tem como objetivo a transformação de fibras naturais e não naturais em fios, de fios em tecidos e de tecidos para peças de vestuário, têxteis domésticos ou em artigos para aplicações técnicas (COGO, 2011).

O processamento têxtil pode ser basicamente resumido em produção de fibras têxteis (quando não forem utilizadas as fibras naturais), fiação, tecelagem e beneficiamento. A utilização de produtos químicos está presente tanto na fabricação de fibras não naturais, quanto no processo de beneficiamento (BELTRAME, 2000).

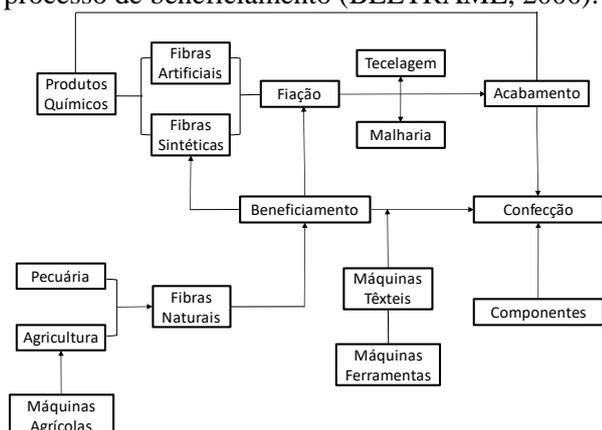


Figura 1: Processamento Têxtil. Fonte (adaptado): TUONO, 2014.

Após a produção de fibras têxteis, as principais etapas do processamento têxtil, como mostra a Figura 1, são:

- **Fiação:** etapa em que ocorre a produção dos fios. Compreende uma série de operações nas quais as fibras são abertas, limpas, paralelizadas e torcidas para que se prendam umas às outras (COGO, 2011).
- **Tecelagem:** etapa em que ocorre a formação dos tecidos. Atualmente existem basicamente dois tipos de tecidos – planos e malhas. Tecidos planos são formados por fios longitudinais (urdume) e transversais (trama), enquanto os tecidos de malha são produzidos tendo por base a formação de laçadas (COGO, 2011).

- **Beneficiamento:** conjunto de processos (físicos e químicos) aplicados ao tecido para transformá-lo em artigo final. Essa etapa possui o objetivo de melhorar as características físicas, químicas e visuais do tecido para atender determinadas finalidades (COGO, 2011).

2.1.2 Tinturaria e Corantes

O tingimento é um dos processos que ocorre na etapa do beneficiamento têxtil. Para definir as várias etapas que ocorrem nesse processo, é necessário levar em conta os seguintes aspectos: natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido e considerações econômicas (COGO, 2011).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final (COGO, 2011). A montagem é o processo onde ocorre a transferência do corante da solução para a superfície da fibra (BELTRAME, 2000). A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas entre o corante e o tecido; pela montagem do corante insolúvel ou pela alteração da fibra de um estado dilatado para um mais fechado (BELTRAME, 2000). Como tratamento final, todo processo de tintura envolve uma etapa de lavagem a quente para retirar todo o excesso do corante aplicado não fixado à fibra nas etapas precedentes (COGO, 2011).

No final do processo de tingimento, os produtos têxteis devem apresentar padronagem e beleza da cor, elevados graus de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração. Para garantir essas características, as substâncias que conferem cor às fibras (corantes) devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes causadores do desbotamento e ainda possuir viabilidade econômica (COGO, 2011).

Atualmente há uma grande diversidade de corantes disponíveis para a indústria têxtil, já que para cada tipo de fibra e característica desejada, se deve utilizar um tipo específico de corante na obtenção do produto desejado. A forma de fixação desses corantes juntos às fibras têxteis é em soluções aquosas, onde ocorrem diversos tipos de reações químicas e interações entre as moléculas (COGO, 2011).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes

principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra (ZAMORA; DURÁN, 2002).

Os grupos de corantes mais usados são os ácidos; básicos; pré-metalizados; de enxofre; à cuba; azóicos; dispersos; reativos; diretos e branqueadores.

2.1.2.1 Alaranjado de Metila

O ácido p-dimetilaminoazobenzenosulfônico (4-dimetilaminoazobenzene-4'-sulfônico) é um corante azóico, de fórmula química $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, com massa molar $327,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ também conhecido como alaranjado de metila (Figura 2).

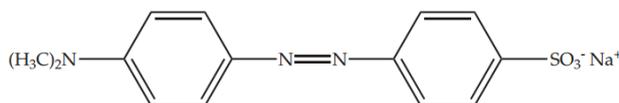


Figura 2: Fórmula estrutural alaranjado de metila.
Fonte: LEAL, 2011.

Corantes azo são os maiores e mais importantes grupos de corantes sintéticos. Os corantes Azo possuem a estrutura básica Ar-N=N-Ar^1 , onde Ar e Ar^1 designam grupos aromáticos quaisquer. A unidade contendo a ligação ($-\text{N}=\text{N}-$) é chamada de grupo azo, um forte grupo cromóforo que confere cor brilhante a estes compostos (LEAL, 2011).

Devido ao fato da estrutura do alaranjado de metila possuir um único grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$), ele é classificado como uma molécula monoazo (LEAL, 2011).

Muitos corantes azo, assim como os respectivos produtos de degradação, normalmente as aminas aromáticas, são considerados tóxicos e/ou mutagênicos, por isso o descarte destes corantes em efluentes representa uma grande ameaça para a saúde humana, assim como para o meio ambiente. (LEAL, 2011).

2.1.3 Resíduos Têxteis

A indústria têxtil está entre os setores industriais que mais consomem produtos químicos. Estes são aplicados em diversas etapas da produção têxtil, e acabam fazendo parte dos efluentes gerados por esses processos e lançados ao meio ambiente. A utilização da água dentro de uma indústria têxtil, mais especificamente no beneficiamento, ocorre basicamente em todas as etapas, de modo direto nos

processos de lavagem, tingimento e amaciamento, e de modo indireto para realizar aquecimento ou resfriamento nos processos do beneficiamento (COGO, 2011). Portanto, o beneficiamento se destaca por gerar grande quantidade de resíduos poluentes ao meio ambiente.

A maior parte da carga contaminante dos efluentes aquosos contém impurezas inerentes à matéria-prima, tais como os produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos químicos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento (TWARDOKUS, 2004).

Por possuírem altas concentrações de corantes que não se fixaram às fibras durante o processo de tingimento, os efluentes da indústria têxtil são extremamente coloridos e, sem o devido tratamento, podem representar uma ameaça à fauna e flora locais (PEIXOTO, 2013).

Os corantes podem representar os compostos mais nocivos ao meio ambiente de um efluente têxtil, já que possuem alta solubilidade em água e baixa degradabilidade, sendo resistentes à degradação microbiana. Além disso, as moléculas dos corantes possuem uma estrutura aromática que tem capacidade de absorver luz. (PEIXOTO, 2013).

Desse modo, um efluente produzido pela indústria têxtil representa uma ameaça ao meio ambiente, por possuir uma composição complexa com substâncias tóxicas; por afetar a atividade fotossintética pela redução da penetração de luz solar; por possuir altas concentrações de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO) e diferentes características de biodegradação (COGO, 2011).

2.2 Adsorção

Um importante tipo de tratamento de efluente têxtil é a adsorção, um processo que tem sido empregado com sucesso na remoção de corantes encontrados nesses resíduos.

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente a ser adsorvido de uma fase gasosa ou líquida fica retido na superfície de uma fase sólida. Os componentes retidos na superfície são denominados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. Essa retenção ocorre devido a uma atração entre as moléculas do adsorvente com as moléculas do adsorvato (COGO, 2011).

Existem três tipos de adsorção: física, química e de troca iônica. Na adsorção física, a

retenção das partículas do fluido na superfície sólida ocorre devido a interações intermoleculares. Na adsorção química, a retenção ocorre devido às ligações entre os átomos ou moléculas do adsorvato com os átomos ou moléculas do adsorvente. Por fim, na adsorção por troca iônica ocorre uma troca de íons entre a superfície sólida e o fluido, onde ambas cedem e recebem esses íons (COGO, 2011).

A adsorção possui grande destaque no tratamento de efluentes da atividade têxtil, pois demanda de pequenas áreas de instalação, elevada taxa de remoção, facilidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e uso de adsorventes de baixo custo (MAZZA, 2012).

Uma das maneiras de se avaliar a capacidade de adsorção de um adsorvente é através da construção de curvas de dose que levam em consideração a quantidade de material adsorvente utilizado e a quantidade de material que foi adsorvido no processo de adsorção. Estudos do efeito de dosagem do adsorvente têm por objetivo verificar se, com o aumento da dosagem do adsorvente, é possível remover o adsorvato (poluente) para níveis aceitáveis de concentração (DO NASCIMENTO, 2014).

2.3 Produção e Consumo de Café no Brasil

O Brasil é maior produtor de café, responsável pela produção de 30% de todo o café comercializado mundialmente, seguido de Vietnã e Colômbia que produzem 19 e 9,4%, respectivamente (ABIC (b e c), 2016). Em 2015, o Brasil manteve sua posição de maior produtor e exportador mundial de café e de segundo maior consumidor do produto. A safra alcançou 43,24 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado (MAPA, 2016).

O consumo de café no Brasil tem crescido continuamente, independentemente de crises econômicas nacionais ou mundiais, em 2015, houve um aumento de 2,1% em relação a 2014, chegando a marca de 20.508 milhões de sacas. O consumo per capita também sofreu um leve aumento, passando de 4,90Kg/habitante.ano de café torrado e moído (6,12Kg de café verde em grão), o equivalente a 81 litros/habitante.ano (ABIC (b e c), 2016). A Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC (a), 2009) afirma que “o consumo doméstico, predominantemente de cafés do tipo tradicional, tanto quanto o consumo fora do lar, onde predominam os cafés superiores e gourmets, apresentam taxas de crescimento positivas. Maiores investimentos em produtos e no marketing interno

do café impulsionaram as vendas das marcas mais conhecidas. O mercado recebe, mensalmente, novas marcas de cafés especiais, fazendo com que o mercado brasileiro apresente uma oferta muito significativa de cafés de alta qualidade para os consumidores brasileiros”.

Toda esta produção e consumo de café leva a geração de uma enorme quantidade de resíduos, dentre estes resíduos está a borra de café que é gerada após o processo de produção da bebida de café líquida. Atualmente a borra de café não recebe uma destinação específica durante o seu descarte, e quando despejada indiscriminadamente no meio ambiente pode prejudicar os solos e os recursos hídricos (DOS SANTOS, 2010).

2.4 Óleo Essencial de café

Os compostos químicos nos grãos de café são reflexos de uma série de atributos que, somados, conferem ao café sabor e aromas peculiares. A qualidade depende do processo de torrefação utilizado, quando vários componentes químicos podem ser gerados, convertidos em outros componentes (HALAL, 2008).

Lipídios são componentes importantes da bebida e do aroma do café, são expelidos para a camada de superfície do grão durante a torrefação formando uma camada que impede a volatilização de aromas e a perda imediata destes componentes.

O óleo do café torrado é utilizado principalmente para conferir aroma ao café solúvel e impedir a fragmentação de seus grânulos. Também é bastante utilizado na indústria alimentícia para conferir aroma a doces e bolos (WAGEMAKER, 2009).

Apesar de não ser tido como uma substância oleaginosa, o café apresenta teor de óleo de 15% para a espécie arábica e 10% para a espécie robusta. Mesmo após o processamento do café moído, ainda é possível encontrar óleo essencial na borra de café. Segundo DOS SANTOS, 2010 “A partir de um quilo de borra de café é possível extrair até 100 mililitros de óleo, o que geraria cerca de 12 mililitros de biodiesel” .

2.5 Biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo, devido ao caráter renovável que o torna uma fonte importante de energia ao longo prazo, além de outras vantagens

como o fato de produzir menos gases prejudiciais ao ambiente (CHISTOFF, 2006). Os bicombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo (CONCEIÇÃO, 2011).

2.5.1 Composição Química do Biodiesel

Biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, podendo ser obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). Os ésteres de ácidos graxos são diferenciados quanto a quanto à quantidade de carbonos em suas cadeias carbônicas e também pelo tipo de ligação (simples ou múltipla) que estes carbonos fazem entre si.

O biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos. Além dos óleos e gorduras animais ou vegetais, os resíduos graxos também aparecem como matérias primas para a produção dessa matéria prima. Nesse sentido, podem ser citados os óleos de frituras, as borras de refinação, a matéria graxa dos esgotos, óleos ou gorduras vegetais ou animais fora de especificação, ácidos graxos, etc. (MICHEL, 2001).

O uso de diferentes tipos de matéria-prima, de modo geral, não provoca alterações significativas nas propriedades do biodiesel. Alguns são mais viscosos, outros são menos estáveis quimicamente, ou ainda menos resistentes ao frio. Entretanto, essas diferenças não interferem na qualidade de sua combustão, se o biocombustível for adequadamente produzido e utilizado (MICHEL, 2001).

2.5.2 Emprego e Finalidade do Biodiesel

Com o avanço da sociedade consumista, o número de veículos automotores só tende a aumentar, contribuindo para a continuidade dos problemas relativos ao aquecimento do planeta. Além disso, nota-se um aumento constante dos preços do petróleo. E neste contexto a utilização de biocombustíveis ganha cada vez mais mercado (MATTEI, 2008). Os Estados Unidos da América (EUA) possuem importante papel na utilização do biodiesel, destaca-se neste país um programa denominado de “Ecodiesel”, que prevê o uso de biodiesel pelo sistema de transportes e também pela frota de automóveis particulares (MATTEI, 2008). O produto vem sendo utilizado nos EUA e em alguns países da União Européia, comprovando a viabilidade técnica deste combustível (GEHLING, 2007).

A cadeia produtiva do biodiesel gera alguns subprodutos que podem ser determinantes para a viabilidade econômica da produção desse combustível. Dentre eles os principais a citar são a glicerina, a lecitina, o farelo e a torta de oleaginosa. O aumento na oferta desses subprodutos, causado pelo aumento da produção de biodiesel, pode ser acomodado por outras indústrias como a química de cosméticos, perfumaria, limpeza, etc. (GEHLING, 2007).

Assim, a destinação dos subprodutos é de importância econômica, social e ambiental para o país, devendo ser foco de análises mais detalhadas e de estudos mais apurados (GEHLING, 2007).

2.5.3 Formas de Obtenção do Biodiesel

Dentre as principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil, destaca-se a soja, devido às grandes áreas plantadas, e o baixo custo de produção, dispõe de uma oferta grande do óleo (CAMARGOS, 2005).

O dendê ou palma também pode ser destacado como uma das mais importantes culturas de produção de óleo, entretanto possui limitações no cultivo (SALVADOR et al., 2009).

Na Tabela 1 são apresentados os teores de óleo em algumas plantas oleaginosas que podem ser utilizadas na produção do biodiesel.

As principais gorduras animais com potencial para produção de biodiesel são: o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó e a banha de porco (SALVADOR et al., 2009). De maneira semelhante os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no Brasil superior a 30 mil toneladas por ano (QUESSADA et al., 2010).

Tabela 1: Algumas características de culturas oleaginosas presentes no Brasil

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Rendimento (T.óleo/ha)
Dende/Palma	Amêndoa	22,0	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 - 60,00	1,3 – 1,9
Café cru Árabica	Semente	15,0	---

Fonte: NOGUEIRA et al., 2005.

Uma vez que a matéria-prima esteja disponível à obtenção do biodiesel pode-se dar por meio de três processos: pirólise, esterificação ou

transesterificação. A opção dependerá da composição da matéria-prima, que pode ser rica em triglicerídeos ou em ácidos graxos (ALMEIDA, 2006).

A pirólise é a decomposição térmica de biomassa a altas temperaturas na ausência de ar. Os produtos formados geralmente são uma mistura de cinzas, líquidos (óleos oxigenados) e gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono) (QUESSADA et al., 2010). A pirólise do óleo vegetal forma uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do óleo diesel (ALMEIDA, 2006).

A esterificação é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster (biodiesel) e água (TRZECIAK et al., 2008).

A forma mais comum de obtenção do biodiesel é através da transesterificação, a qual ocorre por meio da reação dos óleos vegetais com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, cujos produtos são a mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que compõem o próprio biodiesel e a glicerina (ALMEIDA, 2006). Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. O processo de produção de biodiesel é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do combustível (QUESSADA et al., 2010). No caso de a matéria-prima ser uma biomassa rica em óleo vegetal, o primeiro passo é a extração do óleo, que pode ser feito de três formas, extração mecânica (esmagamento), com solvente e/ou extração mista. A seleção da forma de extração do óleo depende de dois fatores: capacidade produtiva e teor de óleo encontrado na biomassa (CONCEIÇÃO, 2011).

2.5.4 Transesterificação

A transesterificação com um álcool consiste em número de reações consecutivas e reversíveis.

No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Os catalisadores utilizados podem ser

ácidos ou básicos (CAMARGOS, 2005). Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto na Figura 3.

2.6 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material que possui alto teor de carbono com estrutura porosa consideravelmente desenvolvida de forma microcristalina- diferente da estrutura do grafite devido à orientação das camadas - elevada área superficial específica e que também possui heteroátomos ligados aos átomos de carbono, principalmente oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (GORGULHO et al., 2008). Estas propriedades são as que lhe atribuem grande capacidade adsorviva de moléculas presentes em fases líquidas ou gasosas.

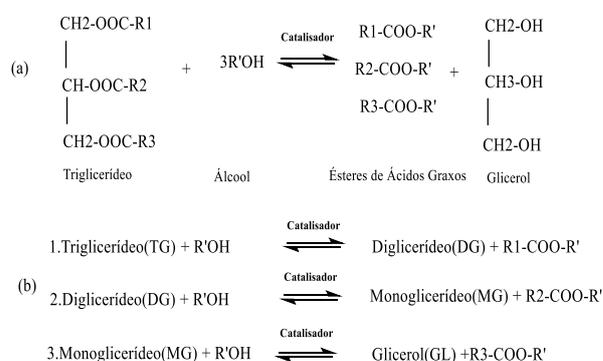


Figura 3: Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool. (a) Reação genérica; (b) Três reações consecutivas e reversíveis. R1, R2, R3 e R' representam grupos alquila. Fonte: FUKUDA et al., 2001.

2.6.1 Porosidade

A caracterização do carvão ativado está atribuída a sua estrutura porosa, área superficial específica (diretamente relacionada com a capacidade de adsorção), grupos funcionais (relacionada com a interação com o adsorbato), potencial hidrogeniônico e entre outros.

A classificação do tamanho dos poros segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (ROUQUEROL, 1994) é composta por três grupos principais, de acordo com o diâmetro dos poros:

- microporos: diâmetro menor que 2 nm;
- mesoporos: diâmetro entre 2 e 50 nm;
- macroporos: diâmetro maior que 50 nm.

A capacidade de retenção do carvão ativado ocorre nos microporos, os quais constituem aproximadamente 95 % da área superficial

específica do adsorvente, restando 5% para os mesoporos e macroporos. Entretanto, estes desempenham uma importante função, pois possibilitam transporte de moléculas no interior do carvão, onde, na maioria dos casos, se encontram aspartículas do adsorbato (BANSAL, 2005).

Em análises laboratoriais a determinação de microporosidade pode ser realizada através de testes utilizando iodo e de mesoporosidade através de testes utilizando azul de metileno, dentre outros. (MOCELIN, 2007).

3. Metodologia

Para esta revisão de literatura sobre a reaproveitamento da borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado para tratamento de rejeitos industriais têxteis foi feito um levantamento bibliográfico

A síntese do artigo foi desenvolvida através de levantamentos de informações científicas expostas na forma de revisão de literária. A obtenção dos dados científicos foi efetuada através de consultas a banco de dados como Science Direct, Scielo e Google Scholar utilizando informações de trabalhos nacionais e internacionais, nos idiomas português, inglês e espanhol. Como principais termos de busca foram utilizados "café", "borra de café", "óleo de café", "biodiesel", "tinturaria", "adsorção" e "carvão ativado".

O presente trabalho envolveu processos e análises físico-químicas da borra de café a fim de comprovar a real eficiência do reaproveitamento de borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado, assim como a eficiência da adsorção do corante alaranjado de metila pelo carvão ativado produzido. Os procedimentos experimentais foram realizados nos laboratórios do Centro Universitário de Belo Horizonte – UNIBH e as análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

3.1 Obtenção da Borra de café

A borra de café foi recolhida em uma lanchonete situada nas dependências do Centro Universitário de Belo Horizonte (UNIBH), Av. Prof. Mário Werneck, 1685 - Estoril - Belo Horizonte - MG, e armazenada em um vasilhame plástico vedado em geladeira a aproximadamente 10°C. A borra era proveniente de café de grão arábico caracterizado como *Blend* fabricado no Brasil.

3.2 Obtenção do Óleo Essencial de Café

A borra de café foi transferida para um tabuleiro passando por um processo de secagem em estufa analítica ventilada a 100°C por 2h e 30min. Após a secagem aguardou-se até que a amostra voltasse à temperatura ambiente.

Foi realizada a pesagem de seis amostras, com massa média de 10,2 g (Tabela 2). Colocou-se cada amostra em um papel de filtro e fechou cada amostra com a utilização de um barbante (Figura 5), (DOS SANTOS, 2010).

As amostras foram colocadas em seis extratores do tipo Soxhlet, adicionou-se 150 mL de éter de petróleo aos balões de fundo chato de 250 mL. O aparato experimental foi montado ligando-se as chapas de aquecimento a uma temperatura de 200 °C, como mostra a Figura 5 (b). O processo de extração ocorreu por um período de 9 horas, com cerca de 5 refluxos por hora.

Tabela 2: Massa das amostras de café para a extração do óleo essencial Fonte: Próprios autores

Amostra	Massa de Borra de Café (g)
1	9,785
2	9,929
3	10,728
4	10,109
5	10,634g
6	10,292g

Em seguida a mistura óleo e solvente foi transferida para erlenmeyers de 250 mL e removeu-se o solvente por evaporação em estufa analítica por um período 7 horas à 100 °C. Após o resfriamento, a massa de óleo obtida foi quantificada. Após a pesagem, o óleo foi separado em três alíquotas, sendo a primeira contendo 1,2 g de óleo enviada para análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H), enquanto as outras duas, contendo em torno de 1,5 g de óleo cada foram submetidas ao processo de transesterificação.

3.3 Obtenção do Biodiesel

O procedimento adotado para o processo de transesterificação para obtenção de biodiesel, quanto à concentração da solução utilizada e a quantidade de catalisador acrescentado, seguiu as recomendações de Santos (2010). Em todas as reações o álcool utilizado foi o etanol, com a quantidade em massa corresponde a um excesso em mols (razão molar 1:6, álcool:óleo) e o catalisador básico utilizado foi o hidróxido de sódio em uma proporção de 1% da massa de óleo de cada amostra.

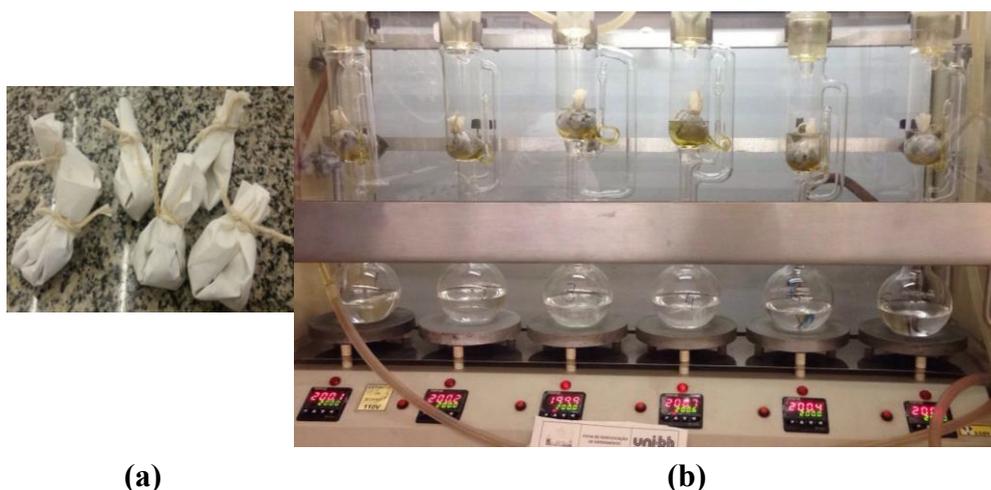


Figura 5: (a) Amostras preparadas para a extração; (b) Extrator Soxhlet com amostras de borra de café. Fonte: Próprios autores, 2016

O óleo essencial obtido foi acondicionado em dois erlenmeyers. A reação ocorreu no próprio erlenmeyer, sob aquecimento a 45°C durante 10 minutos. Após a reação a mistura foi transferida para um funil de decantação para a separação de fases, a fase mais densa constituída basicamente de glicerol e a fase mais leve constituída de ésteres alquílicos de ácidos graxos, (biodiesel e solvente) ficou em suspensão. Após a separação de fases as amostras de biodiesel foram então pesadas, lacradas, e identificadas como **Biodiesel 1** e **Biodiesel 2**, sendo em seguida foram enviadas para análise.

3.3.1 Caracterização do Biodiesel

As amostras de biodiesel, juntamente com a amostra de óleo essencial extraído da borra de café, foram encaminhadas ao Departamento de Química da UFMG (DQ/ICEx-UFMG) para análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e cromatografia gasosa (CG), a fim de caracterizar o produto obtido e comprovar eficiência da reação através da presença de ésteres alquílicos de ácidos graxos no processo de obtenção de biodiesel através do óleo essencial de café.

3.3.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais em espectrômetro de RMN Bruker ASCEND-400; frequência de 400 MHz para o núcleo de hidrogênio. As amostras foram preparadas em CDCl_3 tendo TMS (Tetrametilsilano) como referência interna.

3.3.1.2 Cromatografia Gasosa (CG)

As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Química da UFMG. Nas amostras de **Biodiesel 1** e **Biodiesel 2** (~10 mg cada) foram adicionados 1,00 mL de uma solução de heptadecanoato de metila ($\text{C}_{17:0}$) a 2,06 mg/ml como padrão interno (PI). Após agitação, 1,00 μl desta solução foi injetada no cromatógrafo a Gás HP7820A equipado com detector por ionização de chama e software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent).

3.4 Obtenção do Carvão Ativado

Para a obtenção de carvão ativado, foi utilizada a borra de café resultante do processo de obtenção de biodiesel como precursor do processo, e usou-se como base a metodologia usada por BRUM (2010).

Foi escolhido o método de ativação química utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente ativante. Utiliza-se um agente ativante de caráter ácido, já que o alaranjado de metila é um corante aniônico (DUARTE-NETO et al., 2014). Ao se utilizar uma substância ácida para fazer a ativação, a adsorção pode ser potencializada já que não haverá competição pelos sítios ativos do adsorvente, entre os íons H^+ da solução ácida (H_3PO_4) e as moléculas do corante alaranjado de metila (GREGÓRIO et al., 2012).

A ativação química ocorre através da impregnação da borra de café com uma solução de H_3PO_4 antes de esta ser submetida a um tratamento térmico. Durante o tratamento térmico da borra de café impregnada, o produto químico fixa-se no interior das partículas carbonizadas e, após o material ser lavado com água, é criada uma microporosidade na estrutura do carvão (WERLANG et al., 2013). Com o processo de ativação do carvão, o material carbonizado é submetido a reações secundárias com o intuito de obter um material

poroso e com elevada área superficial. Durante esse processo, há a retirada de componentes e resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (RAMOS et al., 2009).

3.4.1 Ativação Química

Inicialmente, a amostra de borra de café passou por um processo de secagem em estufa a 100°C durante 24 horas. Após essa secagem, impregnou-se a amostra com uma solução com H₃PO₄/água de 1:1 (v/v). Após a impregnação, a amostra foi deixada na estufa a uma temperatura de 80°C, durante 24 horas e em seguida, elevou-se a temperatura para 90 °C e se deixou por mais 24 horas.

3.4.2 Carbonização

Após o processo de ativação química, foi realizada a carbonização da amostra. A borra de café foi colocada na mufla a uma temperatura de 500-600°C durante 2 horas, após atingir a temperatura máxima. Após a carbonização a amostra foi resfriada naturalmente em dessecador. A correção do pH e retirada do excesso de ativante nos carvões obtidos foi realizado com lavagem de uma amostra com água destilada, e outra amostra com solução de NaOH de concentração de 0,1 mol/L e água quente (DA FONSECA, 2013). A amostra lavada com água destilada foi deixada na estufa durante um período de 6 horas, a uma temperatura de 90°C. A amostra lavada com NaOH foi deixada em estufa sobre temperatura de 150°C pelo período de 3 h para secagem.

As amostras de carvão ativado foram identificadas como **CABC (H₂O)** (carvão ativado a partir da borra de café lavado com água destilada) e **CABC (NaOH)** (carvão ativado a partir da borra de café lavado com NaOH).

3.5 Carvão Ativado

As amostras de carvão ativado produzidas foram caracterizadas em relação as suas microporosidades, mesoporosidades e pH. Para efeito de comparação os testes foram realizados juntamente com o carvão ativado comercial em pó (BoyuPeletizado AC-500), identificado como **CAC**.

3.5.1 Mesoporosidade (Azul de Metileno)

O índice ou número de azul de metileno é um indicativo da mesoporosidade de um adsorvente. Este índice mostra quanto o material adsorve de moléculas de tamanho médio como a molécula de azul de metileno. A norma ASTM D2652/76 foi utilizada como referência para a determinação do número de azul de metileno.

A mesoporosidade do carvão foi determinada a partir da adsorção de moléculas da solução do corante

azul de metileno com concentração de 1,2 g/L. Inicialmente construiu-se uma curva analítica com diluições da solução de azul de metileno, empregando-se as concentrações relacionadas a seguir: 0,48; 1,2; 2,4; 4,8; 6; mg/L. As leituras foram realizadas em um espectrômetro de UV-Vis/Bel em um comprimento de onda de 665 nm (JUNIOR, 2010), Figura 6.

Em um erlenmeyer contendo 50 mL de solução de azul de metileno, 1200 mg.L⁻¹, foi adicionado 1 g de carvão ativado. O erlenmeyer foi disposto em um agitador, por 30 minutos, com agitação constante de 150 rpm, a 25 °C. Posteriormente à adsorção, a amostra foi filtrada, e o filtrado foi diluído na razão de 1:100 (quando necessário). Em seguida, a amostra passou por nova leitura de absorvância em espectrofotômetro UV-Vis/Bel e a massa de corante adsorvido foi obtida através da subtração entre as concentrações antes e depois do processo adsorptivo (DA FONSECA, 2013). Todas as amostras foram testadas em duplicatas.

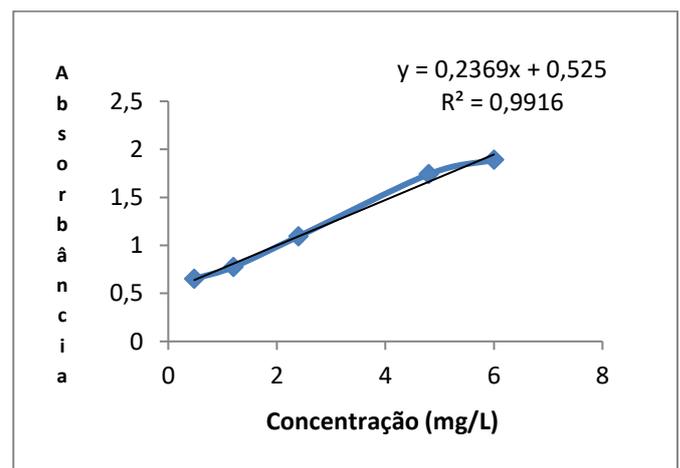


Figura 6: Curva analítica do Azul de Metileno. Fonte: Próprios Autores, 2016

3.5.2 Microporosidade (Índice de Iodo)

O número de iodo é um indicativo da microporosidade do adsorvente, mostrando a capacidade do material em reter moléculas pequenas como o iodo (I₂). A determinação do número de iodo realizou-se baseada na norma ASTM D4607/94.

Foi preparada solução de iodo de (19,1 g.L⁻¹), diluições foram realizadas para atingir concentrações entre 10 e 100 mg.L⁻¹ a fim de se obter uma curva analítica de calibração com coeficiente de linearidade e equação analítica. A leitura das absorvâncias foi realizada em equipamento espectrofotômetro de UV-Vis/Bel a 390 nm, (Figura 7).

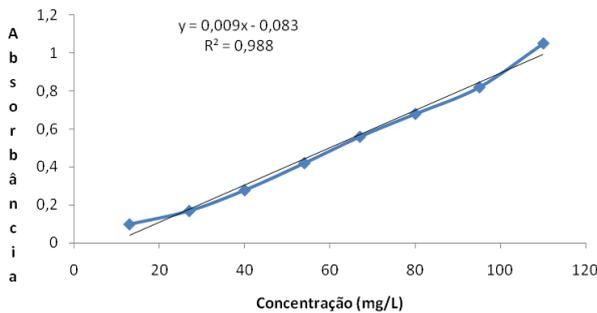


Figura 7: Curva analítica do Iodo. Fonte: Próprios Autores, 2016.

A determinação do número de iodo das amostras de carvão foi realizada com a pesagem de 1 g de amostra, previamente seca em estufa a 150 °C /2 h em erlenmeyers com rolha esmerilhada. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de ácido clorídrico 5 % e 50 mL da solução padrão de iodo (19,1 g.L⁻¹). O conjunto foi fechado e colocado em agitador a 150 rpm, por 30 minutos sob temperatura de 25°C. Após a agitação a suspensão foi filtrada e diluída na razão de 1:100, quando necessário. Em seguida a amostra passou por nova leitura de absorbância em espectrofotômetro de UV-Vis/Bel e a massa de iodo adsorvida foi obtida através da subtração entre as concentrações antes e depois do processo adsorativo. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com a amostra CAC.

3.5.3 pH

Foram pesados 5 g da amostra de carvão em béqueres e em seguida adicionados 50 mL de água destilada. O conjunto foi aquecido e mantido em ebulição por 2 minutos, após a fervura a suspensões foram filtradas com auxílio de funis de vidro e papel filtro em tubos de ensaio. Em seguida foram deixadas em repouso para resfriar e o pH foi medido com auxílio de um peagâmetro devidamente calibrado. Estes testes foram realizados em triplicata e juntamente com o carvão ativado comercial (DA FONSECA, 2013).

3.6 Alaranjado de Metila

O corante utilizado no processo de adsorção foi o alaranjado de metila. Para sua quantificação foi utilizada uma curva padrão, obtida pelo método espectrofotométrico, com leitura direta em comprimento de onda de 462 nm. A curva de calibração foi construída a partir de soluções aquosas de alaranjado de metila com concentrações de 6 mg.L⁻¹, 8 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹ e 12 mg.L⁻¹ (PIMENTEL et al., 2015).

3.7 Adsorção do Alaranjado de Metila pelas Amostras de Carvão Ativado Obtidas

Em erlenmeyers de rolha esmerilhada foram pesadas cinco amostras de diferentes massas do carvão obtido. Cada uma das amostras foi adicionada a 50 mL de solução de alaranjado de metila (500 mg.L⁻¹). O conjunto foi tampado e colocado em agitador a uma frequência de 150 rpm por 24 horas. Após a agitação, a suspensão foi filtrada e a quantificação do filtrado foi realizada por leitura em espectrofotômetro. A quantidade de corante adsorvida pelo carvão foi calculada pela diferença de concentrações antes e depois do contato da solução com os carvões. Estes testes foram realizados em duplicata e juntamente com o CAC.

3.8 Estudo do Efeito de Dosagem

Após a quantificação do corante adsorvido, realizaram-se cálculos a fim de se obter os valores de porcentagem de alaranjado de metila adsorvido e a capacidade de adsorção.

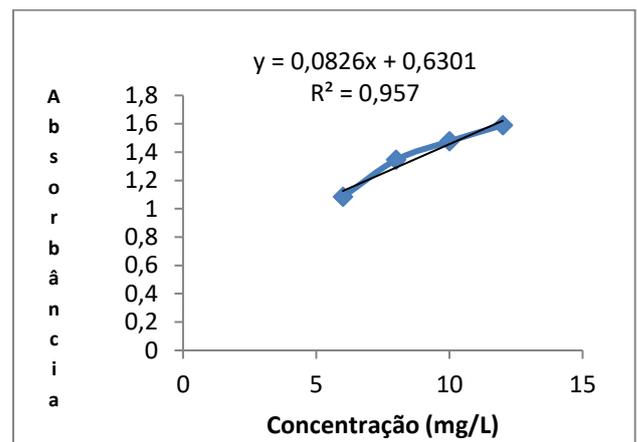


Figura 8: Curva analítica do Alaranjado de Metila. Fonte: Próprios Autores, 2016.

A porcentagem do alaranjado de metila foi determinada por:

$$\% \text{ Adsorvido} = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

C_i: Concentração inicial do corante na solução.

C_{eq}: Concentração final do corante na solução.

A capacidade de adsorção, Q (mg do corante/g do adsorvente) foi determinada usando-se a Equação 2:

$$Q = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

V: volume da solução;



C_i : concentração inicial da solução;
 C_{eq} : concentração final ou de equilíbrio da solução;
 m : massa do adsorvente

A partir destes cálculos, construiu-se uma curva de dosagem Q (mg.g^{-1}) X dose do adsorvente (g.L^{-1}) para analisar a capacidade de adsorção dos carvões produzidos, assim como a quantidade de carvão ativado mais adequada para ser utilizada na adsorção do alaranjado de metila. Essa curva foi construída junto a

uma curva indicando a eficiência de cada dose do adsorvente na adsorção do corante.

4. Resultados e Discussão

4.1. Óleo Essencial de Café

Das cinco amostras de óleo essencial de café obtidas no processo de extração, a amostra de número 4 não apresentou resultados analisáveis, sendo, portanto descartada. A quantidade de óleo obtida em cada amostra e o rendimento percentual são descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Teores de óleo essencial de borra de café e rendimento obtido no processo de extração

Amostra nº	Massa Borra de Café (g)	Massa de óleo essencial (g)	Rendimento (%)	Rendimento Médio Total (%)	Desvio Padrão (σ)
1	9,785	0,717	7,3	8,2	1,14
2	9,929	0,910	9,2		
3	10,728	0,733	6,8		
4	10,109	-	-		
5	10,634	0,861	8,1		
6	10,292	0,970	9,4		

O rendimento médio obtido foi de 8,2%. A partir da quantidade média de óleo obtida é possível calcular uma eficiência do processo de extração próxima a 54%, tendo em vista que o teor de óleo para grãos arábica na literatura é de 15% (NOGUEIRA et al, 2005).

Observando ainda que, no processo, a borra e não os grãos de café foram utilizados, e considerando que, durante o processo de torrefação do grão e do preparo da infusão ocorrem perdas que possam justificar o teor de óleo obtido.

4.1 Biodiesel

Após o processo de transesterificação e separação de fases, a quantidade de biodiesel obtido nas amostras 1 e 2 foi pesado em balança analítica. A quantidade produto obtido é mostrada na Tabela 4. Os experimentos realizados mostraram rendimentos de biodiesel em relação à massa de óleo na casa de 37% para a amostra 1 e 27% para a amostra 2. Este rendimento é superior ao rendimento encontrado na literatura que é de aproximadamente 12%. É possível que junto ao biodiesel ainda houvesse traços de glicerol e etanol, uma vez que a separação de fases em funil de decantação não é 100% efetiva, incorporando erro ao resultado.

4.2 Caracterização do Biodiesel

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H)

Ressonância magnética nuclear (RMN) é um método espectroscópico, baseado na interação de um núcleo comum campo magnético externo de alta

intensidade. Como consequência desta interação ocorre um desdobramento de níveis de energia induzido pelo campo magnético. O RMN de ^1H pode identificar e quantificar núcleos de hidrogênio em diferentes ambientes químicos e magnéticos permitindo assim, verificar a eficiência das reações de transesterificação realizadas para obtenção do biodiesel, identificando ainda intermediários e subprodutos de reação. A quantificação é feita normalmente usando o sinal relacionado ao éster etílico em torno de $\delta 4,2$. A intensidade do sinal no espectro é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênios presentes na molécula.

Tabela 4: Teores de biodiesel e rendimento obtido no processo de transesterificação

Amostra Biodiesel	Massa de Óleo Essencial (g)	Massa de Biodiesel (g)	Rendimento – biodiesel/óleo essencial (%)
1	1,6	0,6	37,5
2	1,4	0,38	27,4

Os espectros de RMN de ^1H , do óleo essencial de café e do biodiesel obtido são apresentados na Figura 9.

Os espectros mostram perfil característico de ésteres graxos, podendo ser destacado um sinal em aproximadamente $\delta 4,15$ referente ao quarteto do grupo CH_2 etoxílico do etiléster (Figura 9 (b) e (c)), que serve como indicação de formação dos alquil ésteres, pela reação de transesterificação. Nota-se também um sinal intenso em $\delta 3,70$, atribuído aos hidrogênios do glicerol, indicando que a purificação do biodiesel não foi eficiente.

Pode-se observar um duplo duplete de pouca intensidade em δ 4,30 é atribuído ao material de partida (Figura 9 (a)), que não aparece nos outros espectros apresentados, indicando que a reação de transesterificação foi efetiva (SILVERSTEIN, 2005).

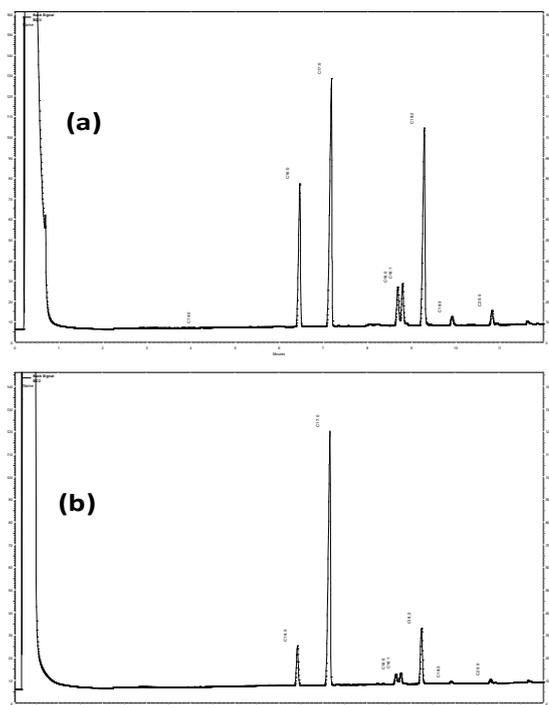
4.2.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia é um método físico-químico de separação de substâncias baseado na migração diferencial dos componentes de uma mistura entre duas fases imiscíveis. Os cromatogramas das amostras de **Biodiesel 1** e **2** são apresentados na Figuras 10 (a) e (b)

A Tabela 5 apresenta a composição de ácidos graxos identificados nas amostras de biodiesel.

Através dos resultados cromatográficos é possível perceber presença de ésteres etílicos de cadeias carbônicas longas, com mais de 18 carbonos, que são os componentes principais do biodiesel.

A partir do cálculo do teor de ésteres em biodiesel segundo a Norma Europeia EN14103 é possível determinar a concentração de 37% de biodiesel na amostra 1 e 10,33% na amostra 2. A diferença de concentração de biodiesel nas duas amostras pode ser devida ao fato de cada uma delas ser oriunda de uma reação de transesterificação que ocorreu separadamente, sendo assim o processo manual é passível de erro, e também à pequena variação de massa entre as duas amostras de óleo essencial utilizadas na obtenção do biodiesel. A concentração de biodiesel é considerada baixa em ambas as amostras, porém é necessário considerar que o material analisado continha impurezas como álcool e glicerol, como já foi discutido anteriormente na análise de resultados de RMN.



mesoporosidade de 59,985 mg/g de azul de metileno, e a amostra lavada com água destilada (CABC-H₂O) apresentou um resultado equivalente a uma mesoporosidade de 59,972 mg/g. Esses resultados estão bem próximos ao valor encontrado para o carvão ativado comercial (59,995 mg/g). Desse modo, pode-se notar, que há uma pequena diferença entre os valores de mesoporosidade encontrados para o carvões ativados produzidos e o carvão ativado comercial.

Em relação à adsorção do iodo, a amostra CABC-NaOH apresentou uma microporosidade de 545,112 mg/g, enquanto CABC-H₂O apresentou 538,276 mg/g. O CAC (carvão ativado comercial) apresentou uma microporosidade de 549,324 mg/g. D

Desse modo, os carvões ativado obtidos possuem microporosidade satisfatória, já que a diferença entre o valor encontrado no CABC-NaOH e no CABC-H₂O é de 0,77% e 2,01%, respectivamente, em relação ao valor de microporosidade apresentado pelo CAC. Uma diferença mínima, podendo ser considerada dentro dos limites aceitáveis do experimento.

O pH das amostras revelou que para os carvões ativados lavados com NaOH, como esperado, o pH ficou menos ácido na casa dos 2,22, já para os carvões ativados lavados apenas com água destilada o pH variou de 1,81. Mostrando que apesar da pouca diferença entre os valores de pH, a substancia escolhida para realizar a lavagem do carvão após a ativação na mufla, influencia no pH final da amostra obtida. Essa diferença de pH pode influenciar no processo de adsorção já que um carvão ativado com caráter mais ácido, vai possuir uma superfície mais protonada e com isso haverá uma maior interação entre as moléculas do carvão com as moléculas do alaranjado de metila (moléculas de caráter aniônico).

4.4 Adsorção do Alaranjado de Metila

Para a realização do teste de adsorção do corante alaranjado de metila, foram selecionadas 5 amostras de cada um dos três tipos de carvões. As amostras foram

colocadas em contato com uma solução do corante de concentração 500 mg.L⁻¹.

Tabela 5: Quantificação da amostras de Biodiesel 1 e 2 através de cromatografia gasosa (CG).

Ácido Graxo	BD1	BD2
	área	área
C14:0	6765	0
C16:0	1721117	410668
C17:0	3225248	2978763
C18:0	493014	128453
C18:1	518188	130265
C18:2	2581289	621416
C18:3	135971	42017
C20:0	191503	50823
<i>Conc (mg/ml) biodiesel</i>	10,00	10,00
<i>Conc (mg/ml) C17:0 PI</i>	2,06	2,06
<i>Area C17:0 PI</i>	3225248	2978763
<i>Area total</i>	9168793	4472449
<i>Area esterés</i>	5943545	1493686
<i>Conc (mg/ml) esterés</i>	3.80	1.03
<i>% BIODIESEL</i>	37.96	10.33

Tabela 6: Resultado da determinação de porosidade através dos índices de iodo e azul de metileno para os carvões produzidos.

Amostras	Nº azul de metileno (mg/g)	Nº de Iodo (mg/g)	pH
CAC	59,995	549,324	7
CABC (H ₂ O)	59,972	538,276	1,8 1
CABC (NaOH)	59,985	545,112	2,2 2

Tabela 6: Estudo de dosagem para amostras de carvão ativado

Amostra	Dose (g.L ⁻¹)	CAC		CABC-H ₂ O		CABC-NaOH	
		q (mg.g ⁻¹)	Eficiência (%)	q (mg.g ⁻¹)	Eficiência (%)	q (mg.g ⁻¹)	Eficiência (%)
1	10	40,15	80,30	38,92	77,83	36,26	72,52
2	15	27,84	83,51	27,13	81,39	25,31	75,94
3	20	21,66	86,63	21,06	84,23	19,79	79,16
4	25	17,98	89,90	17,40	86,99	16,44	82,18
5	30	15,42	92,54	14,90	89,42	14,24	85,42

Após o processo adsorptivo, as concentrações finais das soluções foram obtidas através de leitura em espectrofotômetro, cujos valores são indicados Tabela 6.

Através dos valores obtidos em cada uma das amostras analisadas acima, foram feitas curvas de dosagem para a adsorção do alaranjado de metila.

Como pode ser observado nas figuras e na Tabela anterior, o aumento da quantidade de carvão ativado na solução proporciona um aumento na eficiência de remoção do alaranjado de metila na solução.

Esse resultado se repete em todos os ensaios realizados, utilizando os três tipos de carvão ativado. É possível notar que para as doses de carvão ativado utilizadas, não houve uma saturação apresentada por este adsorvente. Com isso, observ-se que mesmo sem atingir esta saturação e utilizando baixos valores de dose, a adsorção obteve uma eficiência alta, sendo de 92,54%, 89,42% e 85,42% para o CAC, CABC-H₂O e CABC-NaOH respectivamente. Logo, ao atingir a dose específica de saturação, essa eficiência pode ainda ser potencializada.

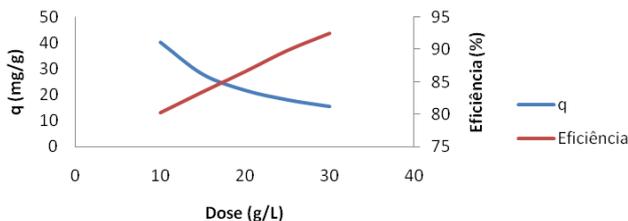


Figura 11: Estudo da dosagem para amostra de carvão CAC para a adsorção do alaranjado de metila.

Assim sendo, para as quantidades de carvão ativado utilizadas (0,5 a 1,5g), as amostras contendo 1,5 g de todos os 3 tipos de carvões ativados apresentaram melhor desempenho e eficiência.

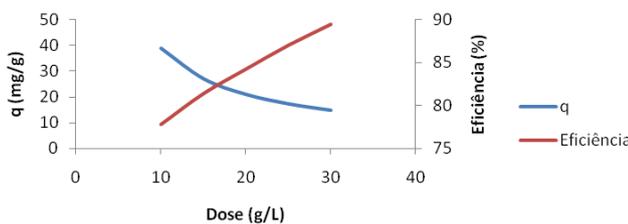


Figura 12: Estudo da dosagem para amostra de carvão CABC-H₂O para a adsorção do alaranjado de metila.

Em relação à capacidade adsorptiva dos carvões ativados, há uma diminuição no valor de q com o aumento da dose. Essa diminuição da capacidade adsorptiva pode estar relacionada com o aumento da massa do adsorvente. Este aumento faz com que mais sítios ativos estejam disponíveis e acessíveis para a adsorção do alaranjado de metila. Porém, esse número de sítios ativos disponíveis pode ser maior do que o necessário para

realizar a captura do corante. Desse modo, haverá muitos sítios ativos desocupados, resultando assim em uma elevada porção de massa de adsorvente inutilizada no sistema (DE OLIVEIRA, 2015).

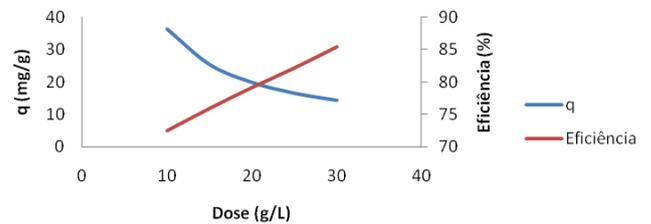


Figura 13: Estudo da dosagem para amostra de carvão CABC-NaOH para a adsorção do alaranjado de metila.

Tratando-se da eficiência atingida pelos carvões ativados nas amostras contendo 1,5 g, a amostra CABC-H₂O apresentou um desempenho um pouco maior do que o observado para CABC-NaOH. Essa pequena variação pode ser explicada através do pH apresentado por cada tipo de carvão. CABC-H₂O resultou em um carvão ativado um pouco mais ácido que o CABC-NaOH. Significando que a superfície do CABC-H₂O se encontra mais protonada e por isso, além de não haver competição do sítio ativo entre as moléculas do carvão e as moléculas do alaranjado de metila (possuem caráter aniônico), há também uma potencialização do processo adsorptivo. É válido lembrar que ambos os carvões ativados produzidos resultaram em uma eficiência muito próxima à obtida pelo CAC (92,54 %) mostrando que os carvões ativados obtidos a partir da borra de café apresentam uma eficiência adsorptiva satisfatória na remoção do corante alaranjado de metila.

5. Conclusão

Através da análise dos resultados obtidos conclui-se que a borra de café apresenta características atrativas quando da sua utilização na obtenção de biodiesel e carvão ativado.

A obtenção de biodiesel foi comprovada através de análises físico-químicas qualitativas e quantitativas. Quanto à utilização da borra de café após a extração do óleo para conversão em carvão ativado, o adsorvente obtido apresentou boas propriedades adsorptivas em comparação ao carvão ativado comercializado que possui condições de desenvolvimento industriais controladas, diferentemente dos métodos utilizados em laboratório.

O método de lavagem das amostras após a ativação química interferiu no pH do carvão ativado obtido, e posteriormente no processo de adsorção. O carvão ativado de borra de café lavado com água destilada, CABC-H₂O, demonstrou uma eficiência na remoção do corante alaranjado de metila um pouco maior



do que o **CABC-NaOH**. Porém, pode-se observar que ambos os carvões produzidos demonstraram um desempenho bem próximo ao observado no **CAC**, podendo assim ser considerados eficientes e com uma adsorção do alaranjado de metila satisfatória. Além disso, para valores pequenos de massa de carvão ativado dispostos na solução, pode-se concluir que quanto maior a dose, maior foi a remoção do corante alaranjado de metila da solução.

Para futuros estudos recomenda-se a análise da interferência da ativação com outros compostos químicos, além de testes comparativos entre carvão de borra de café com e sem ativação química. Além disso, seria válido elaborar ensaios de adsorção utilizando maiores dosagens de adsorvente, a fim de obter valores que indicam quando a saturação do mesmo é atingida.

Outra sugestão interessante seria o dimensionamento de uma planta de produção de biodiesel de borra de café para produtores rurais, que utilizariam o combustível obtido em seus maquinários agrícolas

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Química da UFMG em especial à Dr^a Vanny Ferraz pelas análises de cromatografia gasosa e ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR - DQ/UFMG) pelos espectros de RMN de ¹H. Ao professor Felipe Wallysson Ferreira pela contribuição para execução do trabalho, e a equipe dos laboratórios do UniBH, que nos auxiliou na realização dos procedimentos experimentais.

Divulgação

Este artigo é inédito. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referencias

ABIC (Associação Brasileira da Indústria de Café). (a) **Estatísticas do Consumo Interno**. Acesso em: <http://www.abic.com.br>; 2009; 28mai. 2016.; (b) **Indicadores da Indústria de Café no Brasil**. Acesso em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start>, 2015.2. 6jun. 2016.; (c) **Produção Agrícola**. Acesso em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start>. Janeiro, 2016; 6 jun. 2016.

BANSAL, R.C.; GOYAL.M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor & Francis Group. p. 497, 2005. Boca Raton, 2005

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2000. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Acesso em: www.repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/15866/1/LeocadiaTCB.pdf

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Acesso em: repositorio.utfpr.edu.br/jspui/.../LD_PPGTAL_M_Boligon,%20Jacqueline_2015.pdf

BRUM, S.S. Catalisadores de zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para produção de biodiesel e etanol. 2010, 156 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2010. Acesso em: repositorio.ufla.br/handle/1/1620

CAMARGOS, R.B. S. Avaliação Da Viabilidade De Se Produzir Biodiesel Através Da Transesterificação De Óleo De Grãos De Café Defeituosos. 2005. Dissertação (Mestrado). Escola de engenharia da UFMG. Belo Horizonte. MG, 2005. Acesso em: www.bibliotecadigital.ufmg.br/.../disserta__o_de_mestrado__rodrigo_ribeiro.pdf

CHISTOFF, P. Produção De Biodiesel A Partir Do Óleo Residual De Fritura Comercial - Estudo De Caso: Guaratuba. Litoral Paranaense. 2006. Dissertação (Mestrado). Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba, 2006. Acesso em: http://www.nutricaoemfoco.com.br/NetManager/documentos/paulochristoff_artigo.pdf, 2016

COGO, M. C. Estudo da Caracterização e Disposição dos Resíduos de uma Indústria Têxtil do estado do Rio Grande do Sul. 2011. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Química. Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011. Acesso em: www.ppgeq.ufrgs.br/sistemas/scriptLattes/OC-0.html, 2016

CONCEIÇÃO, G. W.; AGUIAR. L. V. 2011. **Biodiesel B20** – O Rio de Janeiro anda na frente. Acesso em: <http://www.fetranspordocs.com.br/downloads/47BiodieseiB20.pdf>; junho, 2016.

DA FONSECA, A. C. C. Produção de carvão ativado usando como precursor borra de café e sua aplicação na



adsorção de fenol. 2013. 50 f. **Trabalho de conclusão de curso. Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.** Curitiba. 2013. Acesso em: repositorio.roca.utfpr.edu.br > CT - Tecnologia em Processos Ambientais, 2016

DE CASTRO, C.S. Preparação **do carvão ativado a partir da borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 2009, 92 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2009. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Acesso em: repositorio.ufla.br/handle/1/2654, 2016

DE QUADROS, S. S. Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2005. Acesso em: <http://www.abqct.com.br/artigost/artigosp40.pdf>, 2016

DE OLIVEIRA, F. W. F. Desfluoretação de meios aquosos via adsorção de flúor em esferas hidrogel de oxihidróxido de Fe-PVA. 2015. 90 F. Dissertação (Pós-Graduação) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 2015. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Acesso em: http://bdt.d.ibict.br/vufind/Record/CDTN_4c61ffafd668c27b2d2d86471ea4cac4, 2106

DO NASCIMENTO. R.F et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). 2014. 256 p. Acesso em: https://www.researchgate.net/publication/270272604_Adsorcao_aspectos_teoricos_e_aplicacoes_ambientais, 08 dez, 2016. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041, 2016

DOS SANTOS. D. M. Desenvolvimento de método para obtenção de energia a partir da produção de biodiesel via extração de óleo de borra de café em escala laboratorial. 2010, 55 f. Dissertação (Mestrado) – EP/FEA/IEE/IF da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010. Programa de Interunidades de Pós-Graduação em energia. Acesso em: www.iee.usp.br/producao/2010/Teses/Denise_Dissertacao.pdf

DOS SANTOS, H. F. et al. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. **Química Nova.** [S.l.].v. 35.n. 9.p. 1752-1757.ago.2012. Acesso em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n9/1752-1757.pdf>, 2016.

DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; NEVES. G. A.; SILVA, S. M. L. Estudo do processo de adsorção dos corantes- Alaranjado de Metila e rodamina b - por argilas esmectíticas do município de Boa Vista. Paraíba. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** Cuiabá, Mato Grosso. p. 1918-1925. Nov. 2014. Acesso em: <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/119-019.pdf>, 2016

FUKUDA, H.; KONDO A.; NODA H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering.** vol 92. No. 5.p. 405-416, 2001. Acesso em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16233120>, 2016.

GREGÓRIO, A.M.; DA SILVA, P.R.; DE FARIA. E.O.; KRAUSER, M.O.; LEAL, P.V.B. Influência do pH na adsorção de azul de metileno em Babaçu in natura. **52º Congresso Brasileiro de Química.** Recife. Pernambuco. Out. 2012. Acesso em: www.abq.org.br/cbq/2012/trabalhos/5/62-13251.html

HALAL, S. L. M. **Composição, processamento e qualidade do café.** Faculdade de Ciências Domésticas; Departamento de Ciência dos Alimentos Curso de Bacharelado em Química de alimentos; 2008. Acesso em: www.ufrpe.br/br/content/economia-domestica, junho, 2016

JUNIOR, O. F. C. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica. 2010. 73 f. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Tecnológica Federal do Paraná.** Curitiba – PR, 2010.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES. S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova.** v. 25. p.78-82. 2002. Acesso em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1_78_13.pdf, 13 mar.2016.

LEAL, C. S. M. Solubilidade de corantes azo. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade da Beira Interior. Covilhã, 2011. Acesso em: <https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/2480/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20final.pdf>, 2016

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Culturas.** Acesso em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>, 20 maio 2016.

MATTEI. L. Programa nacional para produção e uso do biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, situação atual e desafios. Universidade Federal de Santa Catarina.



- Florianópolis, 2008. Acesso em: www.sober.org.br/palestra/9/79.pdf, 2016
- MICHEL, V. Biodiesel: Brasil ganha mercado. **Revista Inovação** – nº2. páginas 14 e 15; 2001. Acesso em: http://inovacao.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-23942006000100028&lng=pt&nrm=is, 2016
- MOCELIN, C. Pirólise de Lodo de Esgoto Sanitário: Produção de Adsorventes e óleos Combustíveis. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2007. Acesso em: www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/.../MOCELINCristiane.pdf/at.../file, 2016
- NOGUEIRA, L. A. H. et al. Cadeia da Agroenergia, - Série Agronegócios; Vol 3, 112p, 2005; **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Acesso em: <https://books.google.com.br/books?id=4m7nSPdPSCEC>, 2016
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis, uma revisão. **Holos**. Ceará. v. 5.p. 98-106. 2013. Acesso em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239>, 2016
- PIMENTEL, J.G.; MACIEL, W.L.S.; da SILVA, N.M.; ARAÚJO, R.V.; VELOSO, C.M.; BONOMO, R.C.F. Estudo adsorptivo do corante Alaranjado de Metila em carvões ativados obtidos a partir de resíduos da agroindústria. **XXXVII ENEMP – SP, 2015**. Acesso em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-list/enemp-2015-257/list#articles>, 2016
- QUESSADA, T. P.; GUEDES, C.L.B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B.F.; GALÃO, O. F. Obtenção de Biodiesel a Partir de Óleo de Soja Utilizando Catalisadores Básicos e Catalisador Ácido e Milho **Enciclopédia Biosfera. Centro Científico Conhecer** - Goiânia.v.6. N.11, 2010. Acesso em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/obtencao.pdf>, 2016
- RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M.C.; DE RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto.verde.ardido (PVA) do café. *Química Nova*.
- SP.v.32.n.5.2009. Acesso em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/>, 2016.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDIGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N. RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure & Appl. Chem.**, Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994. Acesso em: <https://www.iupac.org/publications/pac/1994/pdf/6608x1739.pdf>, 2016
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terrence C. **NMR Spectrometry**. In: SILVERSTEIN.R. M.; BASSLER.G. Clayton; MORRILL. Terrence C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7.ed. New York: John Wiley & Sons Inc..2005. Cap. 6.p. 316-382.
- TRZECIAK, M. B.; NEVES, M. B.; VINHOLES, P. S.; LIMA, N. B.; VILLELA, F. A. Processos De Produção De Biodiesel Utilizados No Brasil. **XVII Congresso de iniciação científica; XX Encontro de pós-graduação**. Pelotas. RS. 2008. Acesso em: ppgrechid.ufpel.edu.br/resumos-expandidos.php, 2016
- TUONO, O. Design Agregando valor aos produtos de moda. **Faculdade de tecnologia SENAI Antoine Skaf**, 2014. Acesso em: http://pt.slideshare.net/Odair_Tuono/fashion-design-4082050824 out. 2016.
- WAGEMAKER, T.A.L. Variabilidade do Teor de óleo de seu Fator de Proteção Solar e de Outros Componentes da Fração Lipídica do Gênero Coffea Visando Usos Alternativos aos Grãos. **Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical – Universidade Federal de Campinas**.Campinas. São Paulo, 2009. Acesso em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetailObr aForm.do?select_action=&co_obra=149507, 2016
- WERLANG, E.B.; SCHNEIDER, R.C.S.; RODRIGUEZ, A.L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**. Santa Cruz do Sul.V. 3.n. 1.p. 156-167, 2013, Acesso em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/viewFile/3600/2675>, jun 2016