



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL



MELQUISEDEQUE DA SILVA QUITINO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAFÉ PARA REMOÇÃO ADSORTIVA DE  
CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Maceió

2021

MELQUISEDEQUE DA SILVA QUITINO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAFÉ PARA REMOÇÃO ADSORTIVA DE  
CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Química Tecnológica e Industrial da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte  
Coorientador: Dr. Danilo Henrique da Silva Santos

Maceió

2021

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecário: Cláudio César Temóteo Galvino – CRB4/1459

Q8u      Quitino, Melquisedeque da Silva.  
            Utilização de resíduos de café para remoção adsorviva de corantes em solução  
            aquosa / Lucas Moura Nutels. – 2018.  
            59 f.: il.

Orientador: José Leandro da Silva Duarte.  
Co-orientador: Danilo Henrique da Silva Santos.  
Monografia (Trabalho de conclusão do curso de Química Tecnológica e  
Industrial) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e  
Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 51-59.

1. Adsorção. 2. Resíduo de café. 3. Tratamento de efluentes. 4. Adsorvente  
natural. I. Título.

CDU: 661.183



**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**  
**Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)**

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,  
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br) // Tel: (82) 3214-1384/1189



## ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 25/11/2021

2. Aluno / matrícula: MELQUISEDEQUE DA SILVA QUITINO / 15113195

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:

**José Leandro da Silva Duarte – IQB**

**Danilo Henrique da Silva Santos – IQB**

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>José Leandro da Silva Duarte</u>	(Presidente)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Vanderson Barbosa Bernardo</u>	(1º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
<u>Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira</u>	(2º avaliador)	Nota: <u>9,5</u>
_____	(3º avaliador)	Nota: _____

5. Título do Trabalho: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CAFÉ PARA REMOÇÃO ADSORTIVA DE CORANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

6. Local: Google Meet <https://meet.google.com/qvg-eiqq-qdc>

7. Apresentação: Horário início: 15:30 Horário final: 16:09  
Arguição: Horário início: 16:15 Horário final: 17:41

8. Nota final:

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 39 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 86 minutos, tendo como resultado:

**APROVADO**

**APROVADO COM RESTRIÇÕES** – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

**NÃO APROVADO.**



**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**  
**Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)**

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,  
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br) // Tel: (82) 3214-1384/1189

---



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 25 de Novembro de 2021

Presidente: \_\_\_\_\_

1º Avaliador: \_\_\_\_\_

2º Avaliador: \_\_\_\_\_

3º Avaliador: \_\_\_\_\_

Candidato: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar nessa fase, por não ter deixado eu desistir nos momentos difíceis, de dúvidas, frustrações e por colocar pessoas incríveis em meu caminho.

Ao meu saudoso pai, Amaro Quitino, que foi o alicerce de tudo em minha família e em tudo que eu venha conquistar.

A minha mãe, Maria (dona Iaiá) que é meu porto seguro, que está sempre ao meu lado, me estendendo a mão, sem medir esforços para a realização dos meus sonhos, me ensinando o caminho da bondade e honestidade.

Aos meus irmãos e irmãs pelos conselhos, amor incondicional, união e auxílios cedidos.

Aos amigos do curso, em especial Amanda Tintino, que estava sempre me orientando no começo do trajeto, a Janielle Paula e Rodrigo Lisboa que foram meus parceiros de estudos.

Ao professor Dr Lucas Meili pela oportunidade que tive de fazer parte da família LAPRO (Laboratório de Processos), onde conheci pessoas que vou levar para sempre comigo, em especial a Daniely Carlos, Anamália Silva, Pollyanna Vanessa, Bruna Lustosa, Daniel Uchôa, Mateus Silva, Luana Tássia, Rafaela Gabriel, Alessandra Honjo, Douglas Phelipe, Flávio Wanderley. Obrigado pelos momentos de risos e companheirismo.

Ao amigo Kleber Jean, meu conselheiro acadêmico e da vida.

A todos os professores da instituição, ao professor Dr Daniel Fernandes pela confiança, pela orientação do PIBIC, ao professor Dr José Edmundo Accioly por ser sempre acessível e prestativo.

Ao meu orientador professor Dr José Leandro Duarte por aceitar a me orientar, pela paciência nos meus momentos de afobação, por todo direcionamento e suporte, ao meu coorientador Dr Danilo Henrique que foi excepcional e por ser tão paciente em orientar.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEAP por todo suporte para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado a todos!

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a remoção adsorptiva de corantes utilizando a borra do café a partir de soluções aquosas, objetivando reduzir a quantidade destas substâncias em efluentes. A borra do café foi obtida da cafeteira do Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEAP/ Ufal e foi utilizada sem tratamento químico, passando apenas por lavagem com água destilada a 100 °C até eliminar os compostos corados. Em seguida, o material resultante foi posto para secar em estufa a 60°C por 24 horas. Os corantes estudados foram: rodamina B, safranina T, verde malaquita e a mistura dos corantes verde malaquita e rodamina B, ambos na mesma concentração (50 ppm). O agente adsorvente foi caracterizado por análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pH de carga zero (pH<sub>pzc</sub>). Estudos de adsorção foram conduzidos para investigar a afinidade entre corantes e os resíduos do café (testes qualitativos), foram investigados os efeitos da concentração inicial, pH e matriz aquosa. Também foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio. Nos testes de adsorção foram obtidos percentuais de remoção acima de 90% para os corantes safranina T, verde malaquita e mistura em (617 nm) e remoção de até 84,31% para o corante rodamina B e mistura em (558 nm). Os resultados do estudo cinético com os corantes rodamina B e safranina T seguem preferencialmente uma cinética de pseudo-segunda ordem, obtendo, nesses casos, maiores valores de coeficiente de correlação R<sup>2</sup> e menores valores de menores valores de erro médio relativo (ARE). Já para a mistura em (558 nm) e em (617nm) seguiu preferencialmente uma cinética de pseudo-primeira ordem devido ao maior valor de coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) e menor ARE. Para os corantes rodamina B, safranina T, verde malaquita e mistura em (558 nm), os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de Freundlich, com maiores valores de R<sup>2</sup> e menores valores de (ARE) para todas as temperaturas estudadas (30, 45, e 60°C). Já para a mistura (617 nm), o modelo de Langmuir é o que melhor se adequa aos dados. Foi testada a adsorção em diferentes matrizes aquosas, percentuais de remoção mais altos foram obtidos em água destilada, água do rio e água mineral. Logo, a borra do café foi empregada com sucesso na remoção dos corantes da água, demonstrando ser um biossorvente alternativo promissor.

**Palavras-chave:** adsorção, resíduo de café, tratamento de efluentes, adsorvente natural.

## ABSTRACT

In this work, the adsorptive removal of dyes using coffee grounds from aqueous solutions was studied, aiming to reduce the amount of these substances in effluents. The coffee grounds were obtained from the coffee maker of the Laboratory of Applied Electrochemistry – LEAP/Ufal and was used without chemical treatment, passing only by washing with distilled water at 100 °C until the colored compounds were eliminated. Then, the resulting material was put to dry in an oven at 60°C for 24 hours. The dyes studied were: rhodamine B, safranin T, malachite green and a mixture of malachite green and rhodamine B dyes, both at the same concentration (50 ppm). The adsorbent agent was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XDR), scanning electron microscopy (SEM) and zero charge pH (pH<sub>pzc</sub>) analyses. Adsorption studies were conducted to investigate the affinity between dyes and coffee residues (qualitative tests), the effects of initial concentration, pH and aqueous matrix were investigated. Kinetic and balance studies were also performed. In the adsorption tests, removal percentages above 90% were achieved for the dyes safranin T, malachite green and mixture in (617 nm) and removal of up to 84.31% for the dye rhodamine B and mixture in (558 nm). The results of the kinetic study with rhodamine B and Safranin T dyes preferentially follow pseudo-second order kinetics, obtaining, in these cases, higher values of correlation coefficient R<sup>2</sup> and lower values of lower values of mean relative error (ARE). For the mixture in (558 nm) and in (617nm) it preferably followed a pseudo-first order kinetics due to the higher value of the correlation coefficient (R<sup>2</sup>) and lower ARE. For rhodamine B, safranin T, malachite green and mixture in (558 nm) dyes, the equilibrium data were better fitted to the Freundlich model, with higher values of R<sup>2</sup> and lower values of (ARE) for all studied temperatures (30 , 45, and 60°C). As for the mixture (617 nm), the Langmuir model is the one that best fits the data. Adsorption was tested in different aqueous matrices, higher removal percentages were obtained in distilled water, river water and mineral water. Therefore, coffee grounds were successfully used to remove dyes from water, proving to be a promising alternative biosorbent.

**Keywords:** adsorption, coffee residue, effluent treatment, natural adsorbent.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do processo adsorptivo num estado inicial e após adsorção (em equilíbrio).....	20
Figura 2 – Isotermas de adsorção.....	22
Figura 3 – Etapas da preparação do adsorvente: (a) o resíduo do café sendo lavado ; (b) água incolor após passar pelo resíduo; (c) resíduo seco.....	27
Figura 4 – Teste de afinidade de adsorção.....	30
Figura 5 – Diferentes magnificações da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material adsorvente oriundo de resíduo de café.....	32
Figura 6 – Difratoograma do material adsorvente de resíduo de café.....	33
Figura 7 – Espectro de absorção no infravermelho para o material adsorvente de resíduo de café.....	34
Figura 8 – Ponto de Carga Zero (PCZ) para BC.....	35
Figura 9 – Percentual de remoção dos corantes em sistema de (a) mono e (b) multicomponentes .....	36
Figura 10 – Influência do pH na absorbância das soluções de corantes.....	37
Figura 11 – Ajuste dos modelos cinéticos de adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem para os corantes (a)RB, (b) ST e (c) VM.....	39
Figura 12 – Ajuste dos modelos cinéticos de adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem (a) MT- RB ( $\lambda= 558$ nm) e (b) MT – VM ( $\lambda= 617$ nm) presentes na mistura.....	41
Figura 13 – Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para os corantes (a)RB (b) ST e (c) VM.....	43
Figura 14 – Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para a mistura dos corantes (RB-VM).....	46
Figura 15 – Remoção dos corantes rodamina B (RB), safranina T (ST), verde malaquita (Vm), mistura no comprimento de onda (558) e mistura no comprimento de onda (617) em matrizes aquosas reais.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais grupos de corantes classificados pela estrutura química.....	16
Tabela 2 – Parâmetro de equilíbrio (RL) e isoterma correspondente.....	24
Tabela 3 – Informações relativas aos corantes empregados no presente trabalho.....	26
Tabela 4 – Capacidade de adsorção q da borra de café.....	36
Tabela 5 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo- segunda ordem para os corantes isoladamente.....	40
Tabela 6 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo- segunda para os corantes presentes na mistura.....	42
Tabela 7 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentas de adsorção dos corantes RB, ST e VM .....	44-45
Tabela 8 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentas de adsorção dos corantes RB e VM em sistema de multicomponentes .....	47
Tabela 9 – pH das diferentes fontes de água.....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARE	Erro médio relativo
BC	Borra de café
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$C_e$	Concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
$k_1$	Constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
KF	Constante de Freundlich [ $(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g}^{-1})^{1/n}$ ]
KL	Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
LSCat	Laboratório de Síntese de Catalisadores
LEAP	Laboratório de Eletroquímica Aplicada
$m$	Massa do adsorvente (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MT	Mistura
$n$	Número de pontos experimentais
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_{\text{máx}}$	Quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade adsorvida em um tempo $t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
RD	Rodamina B
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R$	Constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$ )
RL	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
ST	Safranina T
$t$	Tempo (min)
UV-VIS	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível
$V$	Volume de solução (L)
VM	Verde Malaquita

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 Objetivos Gerais .....	13
2.2 Objetivos Específicos .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 Poluição e Indústria Têxtil.....	14
3.1.1 Poluição das Águas.....	14
3.1.2 Indústria Têxtil .....	14
3.2. Corantes .....	15
3.2.1 Classificação dos corantes .....	15
3.3 Tratamentos para remoção de corantes .....	18
3.4 Adsorção.....	19
3.4.1 Cinética de Adsorção.....	20
3.4.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	21
3.4.2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	21
3.5 Isotermas de Adsorção.....	22
3.5.1 Modelo de Langmuir .....	23
3.5.2 Modelo de Freundlich.....	24
3.6 Materiais adsorventes .....	25
3.6.1 Borra de Café como adsorvente.....	25
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>26</b>
4.1 Adsorvato.....	26
4.2 Adsorvente .....	27
4.3 Caracterização do Adsorvente .....	27
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	28
4.3.2 Difração de raios-X (DRX) .....	38
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	28
4.3.4 Ponto de Carga Zero(PCZ).....	29
4.4 Estudo de Adsorção .....	29
4.4.1 Teste de afinidade.....	30
4.4.2 Influência do pH .....	30
4.4.3 Cinética de Adsorção.....	31
4.4.4 Isotermas de Adsorção.....	31

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
5.1	Caracterização	32
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
5.1.2	Difração de Raio-x	33
5.1.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	34
5.1.4	Ponto de Carga Zero (PCZ)	34
5.2	Estudo de Adsorção	35
5.2.1	Testes de Afinidade	35
5.2.3	Influência do pH	37
5.3	Cinética de Adsorção	38
5.3.1	Processo monocomponente	38
5.3.2	Processo multicomponente	41
5.4	Isotermas de Adsorção	42
5.4.1	Processo monocomponente	42
5.4.2	Processo multicomponente	45
5.5	Remoção dos corantes em matrizes aquosas reais	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos naturais, em especial a água, tem se tornado um dos grandes problemas da sociedade moderna. O aumento da demanda de processos industriais, embora seja reflexo da melhora da economia mundial, contribui de forma significativa para a disseminação de agentes poluidores que ameaçam o ecossistema e a saúde humana através da degradação do meio ambiente (BHARAGAVA, 2017).

A grande quantidade de água e a diversidade de produtos químicos utilizados durante as atividades industriais geram grandes volumes de águas residuais altamente contaminadas que, geralmente, são lançados na natureza sem tratamento adequado. Dentre os principais poluentes presentes em efluentes industriais estão os corantes sintéticos, surfactantes, pesticidas, aditivos alimentares, fármacos, metais potencialmente tóxicos, entre outros (SHARMA, 2015; MASHKOOR; NASAR, 2019).

Aplicados em diversos tipos de indústrias, como nos setores têxtil, coureiro, papelero, plástico, alimentício, de borracha e de cosméticos, os corantes sintéticos têm se tornado um poluente em potencial. Esses compostos são, geralmente, estáveis, resistentes à luz e ao calor (WANG et al., 2006) e quando não tratados de maneira correta, podem provocar sérios problemas ao meio ambiente e a saúde humana (KUNZ et al, 2002).

A complexa estrutura dos corantes aplicados em atividades têxteis, é formada por dois elementos principais: os cromóforos, que são responsáveis pela cor e as auxocromos, que além de complementar o cromóforo podem também tornar a partícula solúvel em água e aumentar a afinidade da molécula de corante às fibras têxteis. Essas substâncias podem ser classificadas, de acordo com a sua estrutura química (antroquinona, azo e etc.) ou de acordo com o tipo de fibras a que são aplicados (reativos, ácidos, dispersos e etc.) (HUNGER, 2003).

Diferentes técnicas são utilizadas para remoção de corantes de efluentes líquidos industriais, as quais incluem adsorção, coagulação/floculação, oxidação catalítica e separação por membrana entre outras (KIM et al., 2004; GOLOB; VINDER; SIMONIČ, 2005; NATARAJAN et al., 2011). Dentre as tecnologias citadas, o processo de adsorção tem despertado bastante interesse devido a sua facilidade de operação, baixo custo e alta eficiência na remoção de corantes e outras impurezas orgânicas ou inorgânicas de soluções aquosas, como já relatadas na literatura (PICCIN et al., 2013).

A adsorção é uma atividade de transferência de massa, que estuda a capacidade de alguns sólidos (adsorventes/adsorbentes) em concentrar na sua superfície certas substâncias

(adsorvatos/adsorbatos) presentes em fluidos líquidos ou gasosos, proporcionando a separação dos elementos desses fluídos. Como os componentes adsorvidos concentram-se, geralmente, sobre a superfície externa do material adsorvente, quanto maior essa superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Desse modo, normalmente os adsorventes são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Vários materiais são relatados na literatura como adsorventes. Entretanto, o carvão ativado é o mais comumente utilizado em sistemas de tratamento de águas residuais contaminadas com corantes (Wu et al., 2005), pois possui elevada área superficial oriunda de uma estrutura de microporos característica desse tipo de material (MALIK, 2003; CRINI, 2006).

Embora bastante eficiente, a adsorção de corantes por carvão ativado apresenta algumas desvantagens. O processo de obtenção desses materiais é relativamente caro, prejudicando a sua utilização para controle de poluição em processos industriais. Por isso a importância de encontrar materiais adsorventes mais baratos.

A produção de café no Brasil detém cerca de 30% do mercado internacional, fazendo dele o maior produtor mundial de café. É também o segundo maior consumidor do produto, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (ABIC, 2017). Do mesmo modo, o Brasil também é o maior produtor e exportador de café solúvel do mundo, possuindo capacidade de produção de 125 mil toneladas por ano (ABIC, 2017). Como resultado da grande quantidade de grãos de café beneficiados e de café solúvel produzido, tem-se, conseqüentemente, a geração de grandes proporções de resíduos provenientes desses métodos, especialmente a casca do café e a borra do café.

Neste sentido, este trabalho avaliou a eficiência da borra do café como material adsorvente, visando oferecer uma alternativa mais barata, e conseqüentemente agregar valor para esse resíduo gerado em larga escala no nosso país. Estudos de influência de concentração do poluente, massa do adsorvente, pH do meio e matriz aquosa foram conduzidos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Avaliar a capacidade adsortiva da borra do café *in natura* na remoção de corantes em solução aquosa.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Coletar, tratar e acondicionar o material utilizado como adsorvente;
- Conduzir caracterizações de superfície do material adsorvente com intuito de obter relação entre as características do material e sua capacidade adsortiva;
- Determinar a capacidade de adsorção do material na remoção dos corantes em sistema de mono (Rodamina B (RB), Safranina T (ST) e Verde Malaquita (VM)) e multicomponentes (mistura de Rodamina B e Verde Malaquita);
- Avaliar as principais condições operacionais do processo por meio de estudos de influência de pH.
- Realizar o estudo cinético e avaliá-lo através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem.
- Determinar as relações de equilíbrio utilizando os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.
- Testar a adsorção em diferentes matrizes aquosas.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Poluição e Indústria Têxtil**

##### **3.1.1 Poluição das águas**

A água é um recurso natural essencial à vida, responsável por grande parte do desenvolvimento econômico e social de uma região. Embora grande parte do planeta, cerca 70 %, seja ocupado por água, apenas uma pequena quantidade, aproximadamente 1 %, está disponível para o desenvolvimento de atividades essenciais a existência humana como: agricultura, atividades industriais e uso doméstico (SANIN, 1997).

A demanda hídrica global é fortemente influenciada pelo crescimento da população, pela urbanização, pelas políticas de segurança alimentar e energética, e pelos processos macroeconômicos, tais como a globalização do comércio. Estima-se que entre os anos de 2000 e 2050 a demanda da indústria por água crescerá até 400% segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), aumentando também a produção de resíduos e efluentes industriais, que contaminam e prejudicam o meio ambiente.

##### **3.1.2 Indústria têxtil**

O ponto forte da economia de muitos países está ligado ao setor têxtil. Segundo a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecções (ABIT), no fim da primeira década dos anos 2000, a indústria brasileira investiu cerca de US\$ 1 bilhão/ano, em máquinas, equipamentos, tecnologia e pesquisa, ocupando a sexta posição do ranking mundial de produtores têxteis e confeccionados. Em 2011, o Brasil atingiu a quarta posição na produção mundial (ABIT, 2012).

Embora apresente grande importância na economia, o setor têxtil é responsável pela produção de grandes volumes de águas residuais altamente contaminadas. Dentro do processo de produção da indústria têxtil, a água é utilizada em quase todas as etapas, de maneira direta nos processos de lavagem, tingimento e amaciamento, e de modo indireto para a geração de calor ou resfriamento nos processos (TWARDOKUS, 2004). O efluente industrial têxtil contém grande diversidade em relação à composição, em razão das impurezas das fibras, dos subprodutos formados nas diversas etapas de produção e de maneira especial, pelas macromoléculas complexas dos corantes utilizados que não se fixaram à fibra (ARAUJO et al, 2009; SAROHA, 2013).

### 3.2. Corantes

Os corantes são definidos como substâncias de coloração intensa que ao serem empregadas em um certo substrato, como, alimentos, cosméticos, fibras têxteis, entre outros, proporcionam-lhes cor (VIANA, 2014). Essas substâncias possuem características moleculares complexas, capazes de absorver energia eletromagnética em comprimentos de onda na faixa visível do espectro eletromagnético, de 400 a 700 nm (CUEVAS, 2011; LUCENA, 2018).

Os corantes sintéticos têm inúmeras aplicações industriais, sendo empregados em larga escala em fábricas têxteis (CLARK, 2011; PAVITHRA et al., 2019). São disponíveis comercialmente e catalogados mais de 100.000 diferentes tipos de corantes, sendo estimada uma produção anual mundial de 700.000 toneladas (SARAYU; SANDHYA, 2012).

Quando descartados no ambiente sem tratamento adequado, essas substâncias alteram as propriedades físicas e químicas do corpo d'água receptor, ocasionando bloqueio à penetração da luz, influenciando diretamente no crescimento da biota aquática (SHARMA, 2015). Nos humanos, os corantes podem causar alergias, dermatites, irritações, câncer, mutações entre outros prejuízos (BHATNAGAR; JAIN, 2005).

#### 3.2.1 Classificação dos corantes

Os corantes comerciais podem ser classificados em termos de estrutura ou de acordo com o tipo de fibras a que são aplicados. A classificação fundamentada na estrutura química agrupa os corantes de acordo com similaridade estrutural. Os principais grupos de corante relacionados a essa classificação são apresentados na Tabela 1 (YANGUB et al., 2014).

A forma com que os corantes se fixam às fibras têxteis, envolvem basicamente quatro tipos de interações: ligações iônicas (interação mútua entre o centro positivo de grupos amino e carboxilatos da fibra e da carga do corante), de Van der Waals (interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais  $\Pi$  do corante e da molécula da fibra, ancoradas por afinidade), ligações de hidrogênio (ligação entre os átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores no centro das fibras) e covalentes (ligação entre a molécula de corante contendo o grupo reativo e o resíduo nucleofílico da fibra). Levando em conta o tipo de fibra, os principais grupos de corantes são mostrados a seguir: (GUARANI; ZANONI, 2000; CARNEIRO, 2007).

Tabela 1- Principais grupos de corantes classificados pela estrutura química.

CLASSE	CROMOFORO	CORANTE
Azo		<p><b>Preto Reativo 5</b></p>
Antroquinona		<p><b>Azul Reativo 4</b></p>
Indigóide		<p><b>Azul Ácido 71</b></p>
Nitroso		<p><b>Verde Acido 1</b></p>
Nitro		<p><b>Amarelo Acido 24</b></p>
Triarilmetano		<p><b>Vermelho Básico 9</b></p>

Fonte: AZEVEDO, 2015.

a) Corantes à tina (VAT DYES): Os corantes à tina, com algumas exceções, são divididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem a presença de um grupo cetônico ( $>C=O$ ) e são insolúveis em água. A solubilização desses corantes ocorre por redução em solução alcalina/redutora e o produto obtido recebe o nome de LEUCO. O grupo cetônico toma a forma reduzida ( $>C-OH$ ), solúvel em água, e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. O corante original, insolúvel, é recuperado por uma oxidação posterior.

b) Corantes reativos: sendo solúveis em água os corantes reativos se caracterizam por possuírem, pelo menos, um grupo cromóforo e um grupo reativo. O grupo cromóforo é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos (OH) da celulose.

c) Corantes dispersos ou plastossolúveis: são determinados como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que apresentam afinidade com fibras hidrofóbicas, como o acetato de celulose, que geralmente são aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa. São também utilizados para tingir poliéster, acetato, triacetato e em alguns casos poliamida e acrílicas.

d) Corantes diretos: são caracterizados como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir materiais celulósicos, geralmente são aplicados a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, em que são aplicados o cloreto ou o sulfato de sódio em quantidades e intervalos de tempos apropriados.

e) Corantes ácidos: são corantes aniônicos, solúveis em água, sua aplicação é executada em fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas. Não são indicados para algodão, pois não possuem afinidade com fibras celulósicas e são empregados em larga escala para a poliamida. Possui vasta cadeia de coloração e inúmeras qualidades se tratando do tipo de tingimento e solidez. Alguns corantes ácidos são metalizados e indispensáveis para certas aplicações na indústria têxtil. A estabilidade desses complexos é tal que esses corantes se encontram estáveis ao longo do processo de tingimento, mesmo sob severas condições de uso, não liberando o metal de sua estrutura mesmo que haja fortes variações de pH e temperatura.

f) Corantes catiônicos (básicos): são corantes solúveis em água que formam soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino ( $NH_2$ ). Suas utilizações são voltadas especialmente para as fibras acrílicas, e em casos específicos para a lã, seda e acetato de celulose. Proporciona cores intensas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez. Os

riscos podem advir do contato com a pele podendo causar dermatites, através das vias respiratórias causando problemas como asma e rinite alérgica, ou através da ingestão, quando os efeitos se fazem com maior intensidade e gravidade.

g) Corantes ao enxofre (sulfurosos): é uma classe de corantes definida por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua utilização assemelha-se à dos corantes à tina, precisando ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Depois do tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Apresentam solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro.

h) Corantes naturais: Com pouco ou nenhum processamento químico, são corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, são do tipo mordente, apesar de existirem alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre. A toxicologia de corantes sintéticos não se distingue sobretudo dos corantes naturais, quando analisados sob as mesmas avaliações. Diferentemente dos corantes naturais, os corantes sintéticos apresentam formação determinada e semelhante e são submetidos a testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado, o que faz com que as informações sobre suas propriedades sejam amplamente conhecidas e bastante consistentes (YAGUB et al 2014).

### **3.3 Tratamentos para remoção de corantes**

Uma elevada eficiência na remoção de material particulado advém de técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação, sedimentação ou adsorção em carvão ativado. Entretanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostram-se insatisfatórios. Os processos de adsorção em carvão ativado possuem uma eficiência consideravelmente maior, além da desvantagem aqui apontada, é importante destacar que todos os processos anteriormente citados correspondem a sistemas não destrutivos (AL-DEGS; KHRAISHEH; 2000). Embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução.

Em função destes aspectos negativos, existe uma certa preferência pela aplicação de processos que possam de fato degradar as espécies de interesse. Entre processos de tratamento, os processos biológicos destacam-se, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala. Os processos

biológicos empregados frequentemente, estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (BITTON, 1994). Porém, o processo é bastante propenso à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

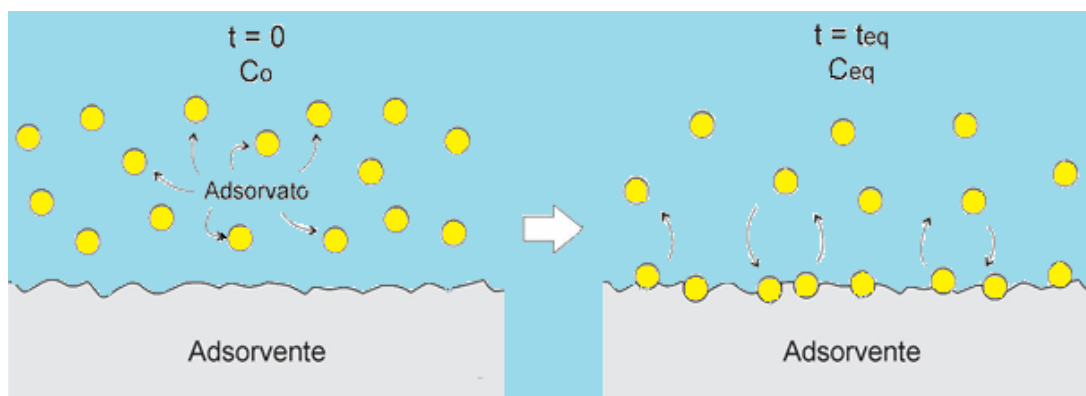
A adsorção vem ganhando importância e popularidade nas últimas décadas como um processo de separação e purificação, diante dos problemas mencionados. Esse método tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (MCKAY, 1996; COONEY, 1999; DABROWSKI, 2001; CRINI, 2005; GURGEL, 2007). Além disso, a adsorção é um dos processos mais eficazes para o tratamento de águas e águas residuárias, sendo aplicado nas indústrias com o objetivo de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente dos seus efluentes (MOREIRA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2020; SANTANA et al., 2020).

### **3.4 Adsorção**

A adsorção é um processo físico-químico de transferência de massa que se emprega uma fase sólida e outra fluida, na qual se explora a capacidade de alguns sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988). Na adsorção, a substância que estabelece ou encontra-se diluída na fase fluida, denominado de adsorbato ou adsorvato, será movida por difusão para a superfície do sólido, denominado adsorvente ou adsorbente (NURDIN et al., 2015). A diferença de concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração do mesmo na superfície da fase sólida é a força motriz que faz o mecanismo de difusão acontecer (KLEINÜBING, 2006).

Para que ocorra o processo de adsorção, as moléculas do adsorbato, presente na fase fluida, precisam se concentrar espontaneamente na superfície do sólido, este fato é consequência de um desbalanceamento na superfície do sólido, onde são geradas forças de adesão superficial ao serem postos em contato por um determinado tempo. Esse tempo está diretamente relacionado com a energia que a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras (RUTHVEN, 1984). Além disso, características do adsorvente como a área superficial, a distribuição dos tamanhos dos poros e grupos funcionais de superfície influenciam fortemente o processo de adsorção (CARTER et al., 2011). Esse fenômeno é exemplificado na Figura 1.

**Figura 1 – Ilustração do processo adsorptivo num estado inicial e após adsorção (em equilíbrio)**



**Fonte:** QUINTELA, 2020

O processo de adsorção pode apresentar caráter físico ou químico. No primeiro, também chamado de fisissorção, a interação das moléculas do adsorvente e do adsorvato acontece em razão das forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interação dipolo-dipolo. A adsorção física acontece a temperaturas relativamente baixas e é definido pela fraca interação das moléculas adsorvidas com a superfície do material adsorvente. Neste tipo de interação o equilíbrio é atingido rapidamente, a adsorção ocorre em monocamada ou multicamada e o processo é considerado reversível (RUTHVEN, 2006; JAIME, 2016).

Já quando possui caráter químico, essas interações são denominadas de quimissorção e envolvem compartilhamento ou a transferência de elétrons, neste tipo de interação há a formação, somente, de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente e o processo é considerado irreversível (RUTHVEN, 2006; CUEVAS, 2011; PICCIN et al., 2013).

#### 3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é definida como a quantidade de massa transferida de um ou mais componentes da fase fluída para a partícula do adsorvente em função do tempo (NASCIMENTO et al., 2014). Por meio desse parâmetro pode-se identificar o tempo mínimo necessário para que o equilíbrio seja atingido (ALMEIDA, 2014; SANTOS, 2019).

Algumas condições experimentais como a temperatura, pH, força iônica do meio, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho

dos poros do adsorvente podem modificar a velocidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Através do estudo da cinética é possível compreender os mecanismos de adsorção e dessorção envolvidos nos processos. Diversos modelos matemáticos foram sugeridos para explicar a cinética de adsorção, entre os quais os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são usados com maior regularidade (ROCHA et al., 2012).

#### 3.4.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, proposta por Lagergren em 1898, é utilizada com frequência para representar a cinética de adsorção de um soluto pelo material adsorvente em fase líquida e está baseada na resistência à transferência de massa que ocorre majoritariamente no sólido (ANDIA, 2009; ANTUNES, 2011). A taxa de remoção para este modelo é expressa pela Equação 1:

$$q_t = q_e[1 - e^{(-k_1t)}] \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_1$  = constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

Segundo Aksu (2005) o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren não é congruente para todo o intervalo de tempo de contato, é viável somente para os 20 a 30 minutos iniciais de interação do processo. Neste tempo a concentração de sítios totais de adsorção no material adsorvente é muito maior que a concentração de adsorvato adsorvido (GUIMARÃES, 2010).

#### 3.4.2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Conforme Ho e Mckay (1999), o modelo de pseudossegunda ordem é baseado na propriedade adsortiva do material adsorvente e apresenta os processos onde a fase de quimissorção é decisivo na velocidade do processo (CRINI; BADOT, 2008). A representação deste modelo é expressa pela Equação 2:



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

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

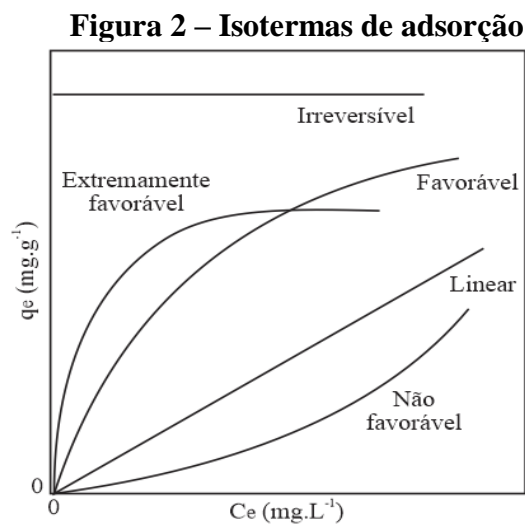
$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_2$  = constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

Este modelo leva em conta as mesmas condições iniciais descritas no modelo de pseudoprimeira ordem, entretanto o seu comportamento pode ser aplicado, sem restrições, em toda a faixa de tempo de contato (ANDIA, 2009; GUIMARÃES, 2010).

### 3.5 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são mecanismos utilizados para descrever a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente no estado de equilíbrio. Compreende a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma determinada temperatura (MCCABE et al., 1993; FIGUEIREDO, 2014.). Ao ser posto em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO et al., 2014). As isotermas de equilíbrio podem se apresentar de diversas formas, como mostrado na Figura 2.



Fonte: MC CABE et al., 1993

Na isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Na isoterma de forma convexa (favorável ou extremamente favorável), a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Na Isoterma irreversível, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. E por fim, na isoterma não favorável (côncava), a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (ALVES, 2007).

Na literatura há vários modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Dentre os quais os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados.

### 3.5.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi criado em 1918, sendo pioneiro e servindo como base para os demais modelos. Esse modelo foi desenvolvido para um sistema adsorptivo gasoso altamente idealizado, considerando que as moléculas da fase gasosa são adsorvidas em uma superfície homogênea possuindo sítios de adsorção com energias iguais, onde cada sítio acomoda apenas uma molécula do composto, não havendo interações entre elas. A quantidade máxima de íons adsorvidos corresponde à formação da monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918; SILVA, 2010; AMUDA et al., 2007; JAIME, 2016). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3:

$$q_e = \frac{C \cdot Q_{\text{máx}} \cdot K}{1 + (C \cdot K)} \quad (3)$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$Q_{\text{máx}}$  = quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$K$  = constante de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )

$C$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

As principais características do modelo de isotermas de Langmuir podem ser explicadas em termos de uma constante adimensional denominada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL) que é definido pela Equação 4 (AMUDA et al., 2007).

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

Onde:  $R_L$  = fator de separação ou parâmetro de equilíbrio

$K_L$  = constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $mg \cdot L^{-1}$ )

O parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) indica como se dá o processo de adsorção, se é favorável ou não favorável, estabelecendo uma avaliação do fenômeno adsorptivo entre o adsorvato e o adsorvente em termos qualitativos, conforme mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2 – Parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) e isoterma correspondente**

Valores ( $R_L$ )	Tipos de Isotermas
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

**Fonte:** AMUDA et al., 2007

### 3.5.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a superfície de adsorção é heterogênea e que há uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios adsorptivos, os quais possuem diferentes energias de adsorção. O fenômeno adsorptivo para este modelo ocorre em multicamadas (FREUNDLICH et al., 1906; MIRANDA, 2010; AMUDA et al., 2007; LUCENA, 2018). Este modelo é expresso na Equação 5:

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

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$K_f$  = constante de Freundlich [ $(mg \cdot L^{-1})(L \cdot g^{-1})^{1/n}$ ]

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ )

$n$  = constante relacionada à intensidade de adsorção

O valor de  $n$  tem efeito indicativo, apontando se a isoterma é favorável ou não favorável. Valores de  $n$  compreendidos entre 1 e 10 denotam condições favoráveis ao processo de adsorção (ROCHA et al., 2012).

### 3.6 Materiais adsorventes

O carvão ativo é bastante empregado como adsorvente. Esse material apresenta característica que favorece o processo de adsorção, como alta área superficial específica, decorrente da alta porosidade e afinidade por uma ampla classe de compostos orgânicos e inorgânicos, como corantes orgânicos, agrotóxicos, metais pesados, decorrente dos grupos funcionais presentes em sua superfície.

Materiais ricos em carbono como a celulose, lignina e lignocelulósica servem de matéria prima para produção de carvão ativado. Na literatura, diversos trabalhos são encontrados contendo esse tipo de precursor para a obtenção de carvão ativo (AHMADPOUR; DO, 1997; HU; SRINIVASAN, 1999; HU; SRINIVASAN, 2000; HU; SRINIVASAN, 2001; RAHMAN; SAAD 2003; DÍAS-DÍEZ et al., 2004; FENG et al., 2004).

Embora os processos de adsorção com carvão ativado apresentem alta eficiência, a utilização desses materiais em grande escala quase sempre torna inviável pelo seu alto custo de obtenção (AL-DEGS; KHRAISHEH, 2000). Por isso é crescente o estudo por materiais adsorventes que sejam eficientes e de baixo custo.

#### 3.6.1 Borra de café como adsorvente

Nas indústrias de café solúvel, a borra é um resíduo produzido em grande quantidade, e constitui um problema ambiental, por apresentar carboidratos (celulose, hemicelulose, açúcares), algumas proteínas e outros componentes que representam alta carga orgânica, e, conseqüentemente, demandam um elevado teor de oxigênio para sua degradação. Além disso, esse resíduo ainda possui cafeína, taninos e polifenóis (MUSSATTO et al., 2011).

No procedimento de fabricação de café solúvel são produzidas quantidades significativas de borra (para cada tonelada de café é obtida aproximadamente 480 kg de borra), que é um resíduo sólido e pode ser utilizado na geração energia nas caldeiras industriais (ADANS; DOUGAN, 1985).

A borra se enquadra nos critérios para produção de adsorventes de baixo custo, uma vez que ela é rica em carbono (e, também, em grupos funcionais com afinidades específicas), além

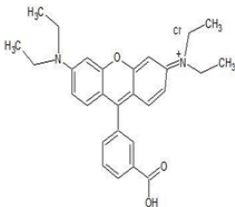
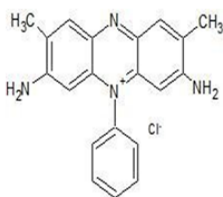
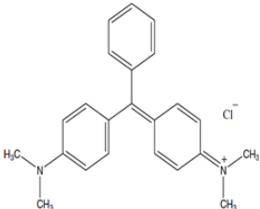
de estar prontamente disponível e de apresentarem potencial de utilização como materiais precursores na produção de carvão ativado. Assim, o uso da borra, como adsorvente, após um tratamento adequado, vem despertando grande interesse industrial (SOARES et al., 2011).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Adsorvato

Os corantes catiônicos Rodamina B (RB) e Verde Malaquita (VM) obtidos comercialmente da Dinâmica<sup>®</sup> e Safranina T (ST) obtido comercialmente da Neon<sup>®</sup>, foram utilizados como adsorbato. A estrutura, Formula Molecular (FM), Peso Molecular (PM), pKa e principais aplicações dos corantes são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3- Informações relativas aos corantes empregados no presente trabalho**

Nome	Estrutura	Fórmula	PM (g mol <sup>-1</sup> )	pKa	Principais Aplicações
Rodamina B		C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	479,02	5,45	A Rodamina B é um corante sintético catiônico e hidrofílico, o qual tem sido largamente utilizado nos setores de tecido, couro, papel e impressão. Esse corante possui uma propriedade fluorescente e por isso é também utilizado como sonda molecular (GONG et al., 2016) e sensor eletroquímico de luminescência (LI et al., 2012).
Safranina T		C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub>	350,84	6,4	Safranina T é um corante catiônico solúvel em água que é utilizado na forma de um pó vermelho amarançado. A SA foi um dos primeiros corantes sintetizados a ser utilizado pelo homem e continua sendo amplamente requerido; esse composto é utilizado como corante de alimentos, algodão, lã, seda, couro e papel (KAUR et al., 2015a).
Verde de Malaquita		C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>	364,911	6,9	Verde Malaquita é comumente utilizado para o tingimento de lã, seda, algodão, couro e papel, além de ser utilizado na aquicultura, incubação comercial de peixes e criação de animais, como um ectoparasiticida, antisséptico e fungicida. Essa substância, ao ser ingerida, atua como carcinogênica, genotóxica, mutagênica, sendo um potenciador de tumores para os mamíferos. Possui uma estrutura aromática complexa garantindo à molécula uma alta estabilidade e

## 4.2 Adsorvente

Como material adsorvente foi utilizado a borra de café. Esse material foi coletado a partir do consumo de café do laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, UFAL, e passou por tratamento prévio antes de ser utilizado.

Antes de utilizado, a amostra de borra de café utilizada nesse estudo foi lavada com água destilada a 100°C, para a remoção de substâncias residuais, como mostrado na Figura 4 (a e b). Em seguida o resíduo foi seco em estufa a 60°C durante 24 horas (Figura 3c).

Figura 3 – Etapas da preparação do adsorvente.



Fonte: AUTOR, 2021

## 4.3 Caracterização do Adsorvente

O material utilizado como agente adsorvente, Borra do Café (BC), foi caracterizado por meio das seguintes técnicas: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

#### 4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

As análises de FTIR para a BC foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), utilizando um espectrofotômetro do modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Essa análise permitiu verificar a presença dos grupos funcionais na superfície do adsorvente bem como a composição química numa região de espectro de infravermelho. A análise foi realizada pelo método de ATR, com 65 ciclos, abrangendo uma região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X tem como finalidade a identificação das fases cristalinas presentes na composição do material (GIMENEZ, 2017). A análise de difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro DRX 7000 Shimadzu pertencente ao Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). As amostras foram adicionadas em pó e analisadas na faixa de 3 a 90° com intervalo de 0,02° ( $2\theta$ ) utilizando radiação de cobre (Cu) como fonte de raio-x, que corresponde ao comprimento de onda de 0,15406 Å, com voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

#### 4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir da microscopia eletrônica de varredura é possível caracterizar morfologicamente o material (SILVA, 2012). Esta análise fornece algumas informações, como a composição, topografia, textura e características da superfície de uma amostra sólida (NASCIMENTO et al., 2014). A caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um microscópio modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu. As amostras, por serem não-condutoras, foram submetidas a um processo prévio de metalização via banho de ouro durante 6 minutos a uma corrente de 10 mA. Para tanto foi utilizado um metalizador Sanyu Electron modelo Quick Coater SC-701. E então, analisou-se o material via detecção de elétrons secundários com aumento de 300 a 5000 vezes e voltagem de 10 kV.

#### 4.3.4 Ponto de carga zero (PCZ)

A química da superfície da BC foi avaliada pela determinação do pH no ponto de carga zero (PCZ) com base no método descrito por NETHAJI et al. (2010). Neste método, 50 mL de solução de NaCl (0,01M) foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL. Essas soluções tiveram seu pH ajustado para um valor entre 2 e 12 pela adição de solução de HCl ou de NaOH, em seguida 0,05 g de amostra de BC foi adicionado. A suspensão formada foi então agitada com velocidade de 150 rpm por 24 h. O pH final foi medido e os resultados foram plotados em termos do  $\Delta\text{pH}$  (pH final – pH inicial) versus o pH final.

#### 4.4 Estudo de adsorção

De modo a avaliar a eficiência da borra de café como material adsorvente foram realizados ensaios de adsorção. Para isso certa quantidade de adsorvente foram colocados em contato com 50 mL de soluções dos corantes (RB), (ST), (VM) e da mistura (RB - VM) em condições que variavam de acordo com a análise realizada. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando uma mesa agitadora com velocidade de 150 rpm em uma temperatura de 30°C. A capacidade de adsorção (q) e o percentual de remoção (R%) foram calculados através das Equação 6 e 7, respectivamente. As concentrações de corantes na solução foram determinadas em um espectrofotômetro UV-VIS (tipo UV-3100 PC) da Shimadzu, utilizando o comprimento de onda correspondente a máxima absorbância para cada corante individualmente:

- rodamina B ( $\lambda=558$  nm)
- safranina T ( $\lambda=518$  nm)
- Verde malaquita ( $\lambda=617$  nm)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \quad (6)$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100\% \quad (7)$$

Onde:  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_o$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

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

$V$  = volume de solução (L)

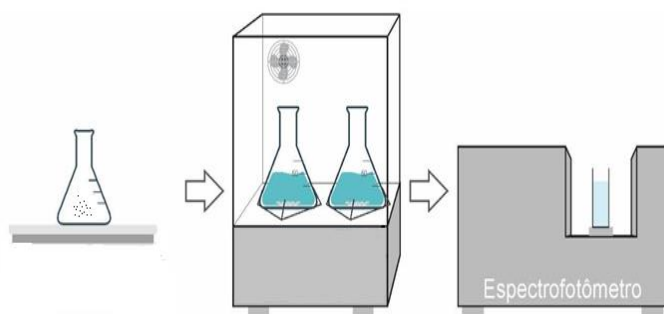
$m$  = massa do adsorvente (g)



#### 4.4.1 Teste de afinidade

Inicialmente foram realizados testes de afinidade entre os corantes mencionados na Tabela 3 e a borra do café, com o objetivo de identificar quais adsorvatos possuíam uma maior afinidade com a borra do café. Para isso, massas iguais a 0,25 g de adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de soluções de corantes com concentração de 50 mg/L e em pH natural. As suspensões foram mantidas sob uma agitação de 150 rpm durante 24 horas e ocorreram como ilustrado na Figura 5. Esses testes foram realizados para os corantes em sistema de mono (Rodamina B (RB), Safranina T (ST) e Verde Malaquita (VM)) e multicomponentes (mistura de Rodamina B e Verde Malaquita (MT)).

**Figura 4 - Teste de afinidade de adsorção**



**Fonte:** AUTOR, 2021

#### 4.4.2 Influência do pH

Realizou-se o estudo da influência do pH, de modo a se identificar o melhor valor para a realização dos ensaios de adsorção. Para isso, 0,25g de adsorvente foram colocados em contato com 50 mL de uma solução de RB, ST, VM e MT (50mg/L) em diferentes pH (2,0 e 9,0) sob uma velocidade de 150 rpm durante 24 horas. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções 0,1 M de HCl e 0,1 M de NaOH.

#### 4.4.3 Cinética de adsorção

No estudo cinético, os experimentos de adsorção foram realizados adicionando 0,25g de adsorvente em 50 mL de solução aquosa de RB e MT na concentração de 50 mg/L e 0,05g de adsorvente em 50 mL de solução aquosa de ST e VM na concentração de 50 mg/L. Houve variação da massa de adsorvente para as soluções dos corantes VM e ST, porque no intervalo de 5 minutos ocorria uma taxa acima de 90% de remoção dos corantes das soluções. As concentrações de RB, ST, VM e MT nas soluções foram analisadas em intervalos regulares entre 0-120 min. Os experimentos foram conduzidos com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 30°C e os dados experimentais avaliados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, Eq.(1), e de pseudo-segunda ordem, Eq.(2).

#### 4.4.4 Isotermas de adsorção

Experimentos com os corantes RB, ST, VM e MT foram realizados para determinar as isotermas de adsorção. Para isso, massas iguais a 0,25 g de adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de soluções de corantes RB e MT e massas iguais a 0,05 g de adsorvente foram adicionadas a erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de soluções de corantes VM e ST. Os experimentos foram realizados em concentrações iniciais que variaram entre 10-100 mg/L e em diferentes temperaturas ( 30 °C, 45 °C e 60 °C). Os dados experimentais obtidos foram avaliados pelos modelos de isotermas de Langmuir, Eq.(3) e Freundlich, Eq.(5).

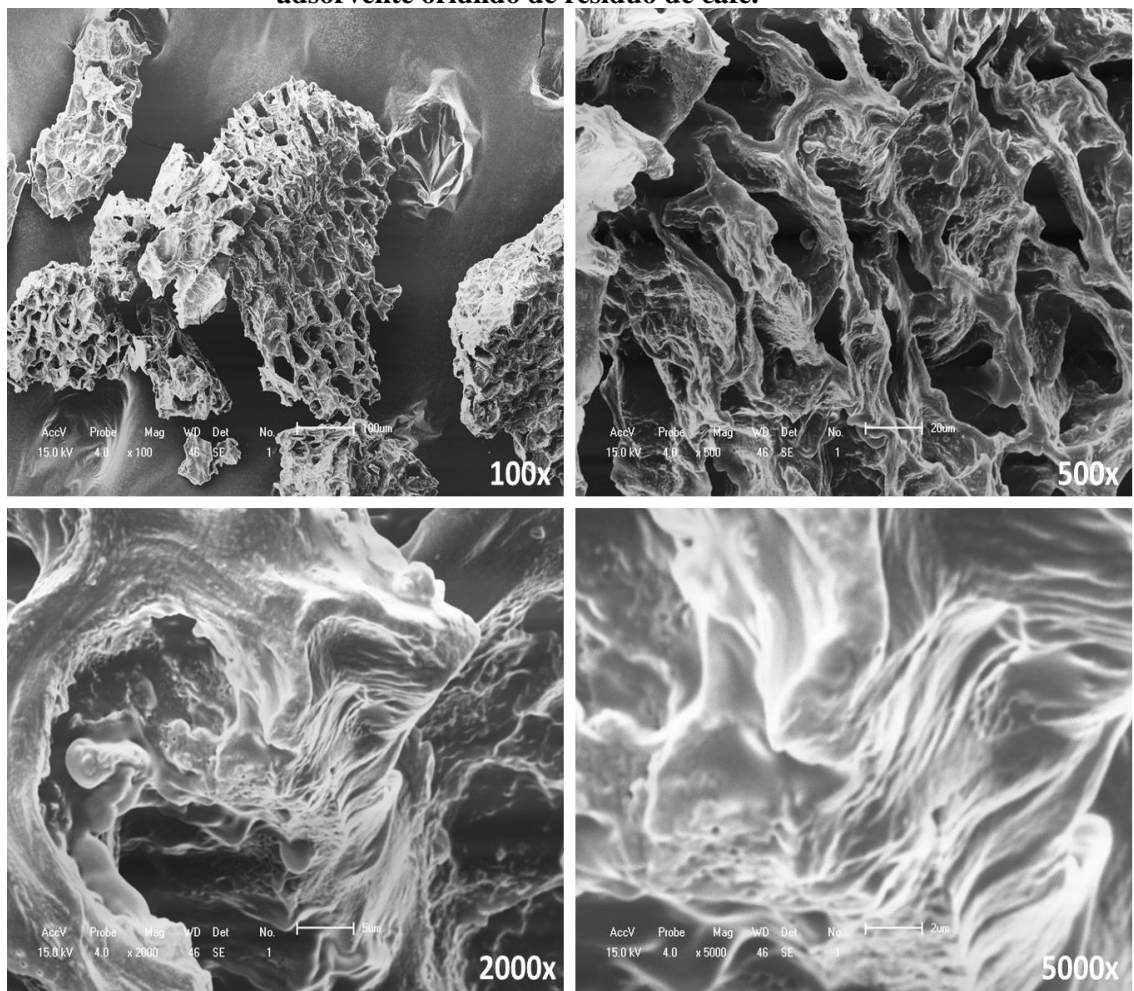
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do adsorvente

#### 5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A visualização da amostra por meio de microscopia eletrônica de varredura foi obtida em ampliações de 100x, 500x, 2000x e 5000x e são apresentadas na Figura 5. De acordo com as Figuras 6 (a e b), sob aumento de 100x e 500x, é possível identificar a presença de um material rugoso com diversos poros distribuídos aleatoriamente em toda sua superfície, já nas Figuras 6 (c e d), sob aumento de 2000x e 5000x, se torna evidente na estrutura superficial da borra de café in natura a presença de irregularidades, reentrâncias e cavidades, que contribuem para o aumento da área superficial do material.

**Figura 5 - Diferentes magnificações da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material adsorvente oriundo de resíduo de café.**

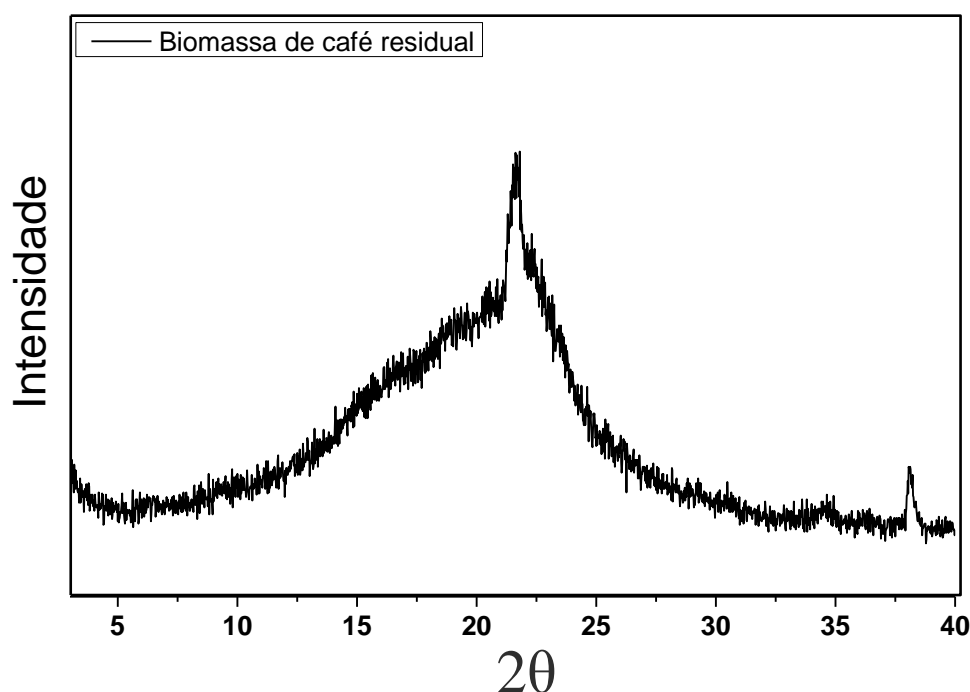


Fonte: AUTOR, 2021

### 5.1.2 Difração de raios-x

O difratograma, Figura 7, apresenta os resultados obtidos na análise de Difração de Raios – X da amostra de Borra de Café.

**Figura 6 - Difratograma do material adsorvente de resíduo de café**



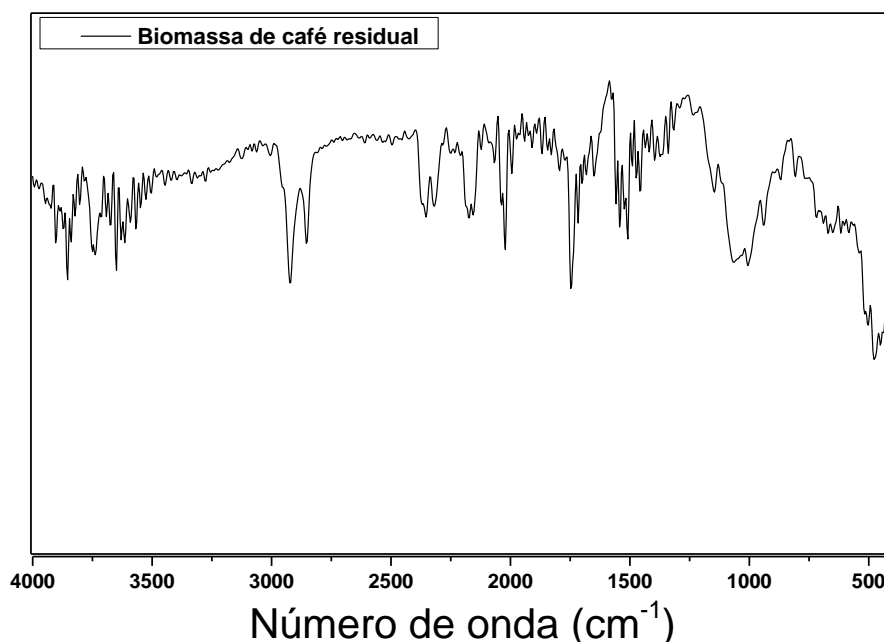
Fonte: AUTOR, 2021.

No difratograma de raios-X apresentado acima não é observado a presença de compostos cristalinos, caracterizando esse material como um material amorfo. Este fato é importante para comprovar que a lixiviação, efetuada após o tratamento preliminar (descrito na seção 4.2.1), foi eficiente para retirada dos resíduos cristalinos do material, proporcionando, conseqüentemente, a desobstrução dos poros. Além disso, duas bandas largas em torno de  $2\theta = 24,5^\circ$  (mais pronunciada) e  $2\theta = 36^\circ$  foram observadas, essas bandas correspondem às reflexões da estrutura desordenadas do material e corroboram com o comportamento de um material amorfo, o qual não tem ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos), como os sólidos regulares, o material não possui estrutura atômica definida (L.H. VAN VLACK, 1973).

### 5.1.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A caracterização das estruturas orgânicas presentes na superfície da borra de café foi realizada por análise de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho e o resultado é apresentado na Figura 8.

**Figura 7 - Espectro de absorção no infravermelho para o material adsorvente de resíduo de café.**



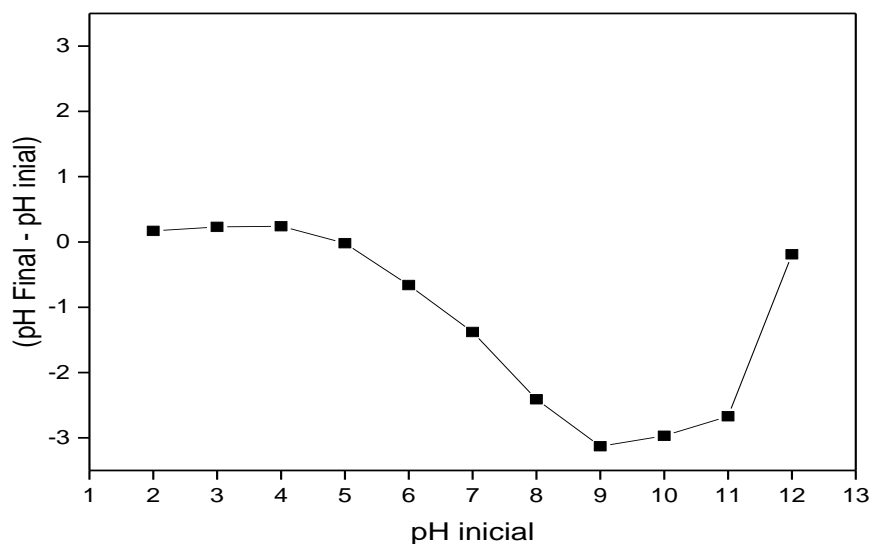
Fonte: AUTOR, 2021.

Segundo Azevedo (2015), bandas entre 1655-1599  $\text{cm}^{-1}$  representam ligações (C-C) e (C-N), respectivamente, e as bandas variáveis entre 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  implicam em deformações de compostos heterocíclicos.

### 5.1.4 Ponto de carga zero (PCZ)

O material adsorvente possui cargas positivas e negativas distribuídas em sua superfície. Dependendo do pH da solução, cargas positivas ou negativas serão dominantes e uma determinada carga líquida será estabelecida na superfície do adsorvente. O pH no qual o número de cargas opostas são iguais, resultando em uma carga líquida nula, é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Na Figura 9 tem-se o potencial de carga zero da BC obtido como indicado no item 4.3.4.

**Figura 8 - Ponto de Carga Zero (PCZ) para BC.**



Fonte: AUTOR, 2021

O PCZ encontrado para o adsorvente BC foi de 4,77. Logo, em valores de pH abaixo de 4,77 ( $\text{pH} < 4,77$ ) a superfície da BC está excessivamente protonada, ou seja, o material apresenta carga líquida positiva ( $\text{BC}^+$ ) e em valores de pH acima de 4,77 ( $\text{pH} > 4,77$ ) a superfície de BC está desprotonada, nesse caso, carga superficial líquida do material será então negativa ( $\text{BC}^-$ ).

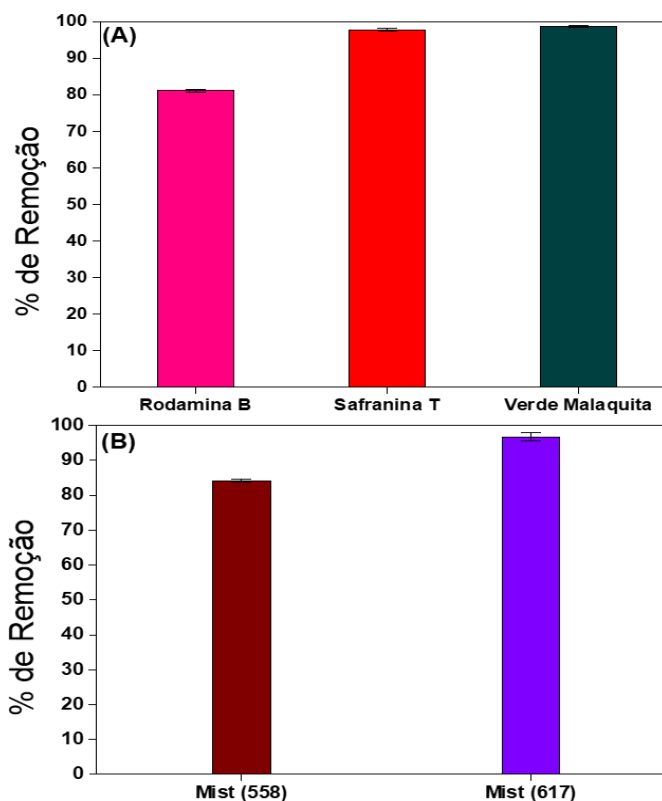
## 5.2 Estudo de adsorção

### 5.2.1 Testes de afinidade

Os testes de afinidade de adsorção foram realizados conforme indicado no item 4.4.1. Os resultados obtidos para cada corante individualmente estão apresentados da Figura 10 (a), já os dados obtidos para a mistura estão apresentados na Figura 10 (b).

Através dos resultados apresentados, observa-se que de forma geral, o material adsorvente mostrou-se bastante eficiente tanto na remoção dos corantes individuais quanto para os corantes presentes na mistura, atingindo percentuais de remoção de 81,13%, 97,80%, 98,68%, 84,31% e 96,63% para RB, ST, VM, MT ( $\lambda=558 \text{ nm}$ ) e MT ( $\lambda=617 \text{ nm}$ ) respectivamente.

**Figura 9 – Percentual de remoção dos corantes em sistema de (a) mono e (b) multicomponentes**



**Fonte:** AUTOR, 2021.

É possível perceber que a adsorção dos corantes RB e VM, individualmente, apresentaram comportamento semelhante ao observado na mistura, com o VM apresentando maior percentual de remoção. A Tabela 4 apresenta a capacidade de adsorção  $q$  da borra de café para todos os casos estudados, e através dos resultados é possível observar similaridade na capacidade de adsorção para os diferentes adsorbatos testados, sendo dessa forma todos os adsorbatos considerados nos ensaios posteriores.

**Tabela 4 – Capacidade de adsorção  $q$  da borra de café**

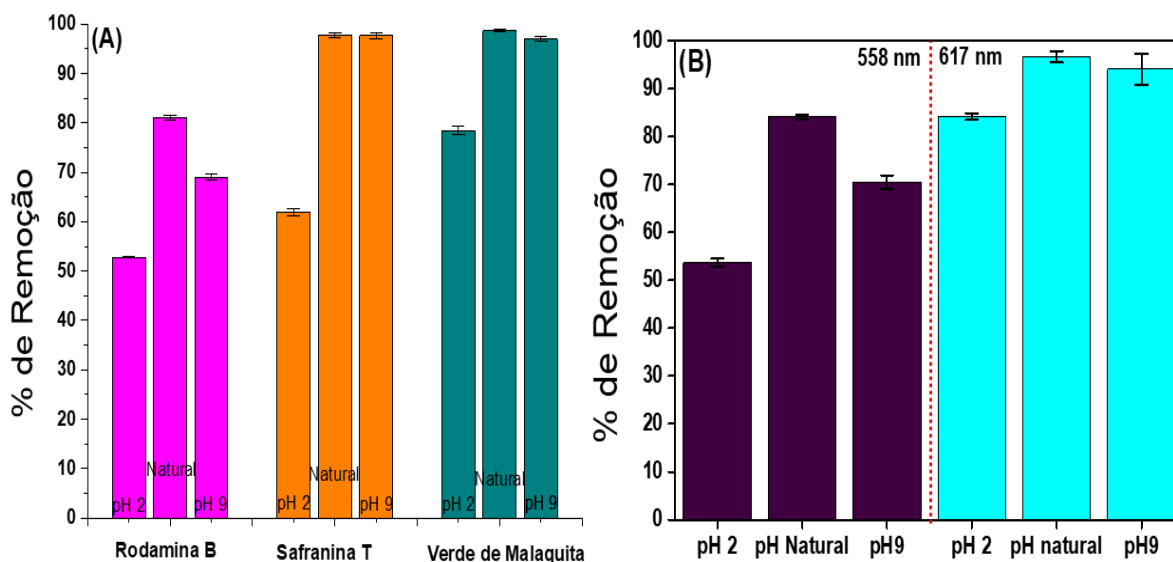
CORANTES	Q
RB	4,057
ST	4,998
VM	4,935
MT(558)	4,996
MT(617)	4,999

**Fonte:** AUTOR, 2021.

### 5.2.3 Influência do pH

Os ensaios relacionados a influência do pH inicial do meio no processo de adsorção foram realizados como indicado no item 4.4.2. Os resultados obtidos para cada corante individualmente estão apresentados da Figura 11 (a), já os dados obtidos para a mistura estão apresentados na Figura 10 (b). Através dos resultados apresentados, observa-se que de forma geral, a variação de pH mostrou-se mais influente quando o pH inicial da solução é ácido (pH =2), reduzindo o percentual de remoção para todos os casos estudados. Em pH básico (pH=9) pouca influência no percentual de remoção foi observada, nesses casos, os percentuais de remoção observados foram semelhantes aos obtidos no pH natural dos corantes. Esse comportamento foi observado tanto na remoção dos corantes individuais quanto para os corantes presentes na mistura.

**Figura 10 – Influência do pH (a) RB, ST e VM, (b) MT ( $\lambda= 558 \text{ nm}$ ) e MT ( $\lambda= 617 \text{ nm}$ ).**



**Fonte:** AUTOR, 2021.

O efeito do pH da solução na eficiência de adsorção dos corantes pode ser justificado pela mudança na carga superficial de ambos os componentes presentes no sistema (adsorvato-adsorvente) que interfere nas interações que ocorrem no processo de adsorção.

Como reportado no item 5.1.4, o valor obtido do pH no ponto de carga zero para a BC foi  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,77$ . Portanto, para valores de pH acima de 4,77 a BC possui carga superficial líquida negativa, o que favorece a adsorção de moléculas de corantes com carga positiva por



atração eletrostática, o que justifica os maiores percentuais observados nessas condições, uma vez que os adsorbatos utilizados nesses ensaios possuem características catiônicas. Para valores abaixo do  $pH_{PCZ}$  a BC possui carga superficial líquida positiva, favorecendo, neste caso, repulsão eletrostática com os adsorbatos, o que justifica os menores percentuais de remoção observado.

O  $pK_a$  dos corantes é outro fator importante e ajuda a explicar os resultados observados, pois quando a solução aquosa apresenta  $pH > pK_a$ , os corantes RD ( $pK_a = 5,45$ ), ST ( $pK_a = 6,4$ ), VM ( $pK_a = 6,9$ ) e MT apresentam estruturas protonadas, com cargas superficiais líquidas positivas, e nesses casos o material adsorvente apresenta carga superficial negativa ( $pH > 4,77$ ) aumentando assim a interação adsorvato-adsorvente e consequentemente os percentuais de remoção.

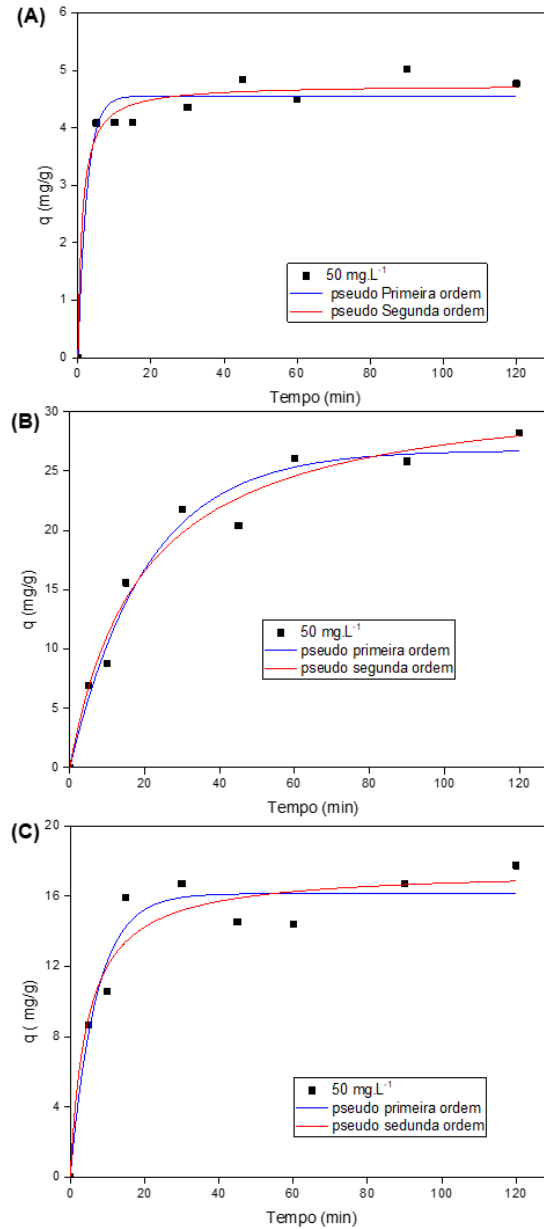
Embora apresente certa influência na eficiência do processo de adsorção, quando em condições adversas de pH ( $pH < 4,77$ ) percentuais de remoção consideráveis foram observados, indicando pouca contribuição desse parâmetro. Logo, esta pouca dependência do pH da solução na eficiência do processo pode ser explicada pela existência de outras forças de interação entre o adsorbato e o os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, como, por exemplo, pontes de hidrogênio, que contribuem, neste caso, de forma mais incisiva para a eficiência do processo e ocorrem independente do pH da solução. Logo, com base nos resultados observados os ensaios posteriores foram realizados em pH natural dos corantes.

### **5.3 Cinética de adsorção**

#### **5.3.1 Processo monocomponente**

O estudo da cinética de adsorção foi conduzido no intervalo de tempo de 5 a 120 min para as concentrações iniciais de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  dos corantes isoladamente. Os dados cinéticos experimentais bem como os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem estão apresentados nas Figura 12 (a, b e c) para os corantes RB, ST e VM respectivamente.

**Figura 11 – Ajuste dos modelos cinéticos de adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo- segunda ordem para os corantes (a)RB, (b) ST e (c) VM.**



**Fonte:** AUTOR, 2021.

As curvas cinéticas obtidas para a adsorção dos corantes isolados mostram comportamentos diferentes. Para a RB (Figura 12 a) o processo de adsorção mostrou-se bastante rápido desde o início, com uma taxa média de aproximadamente  $0,804 \text{ (mg/g)/min}$  de 0 a 5 min e  $0,0059 \text{ (mg/g)/min}$  após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 30 minutos depois de iniciada a reação, com quantidade máxima adsorvida de  $4,355 \text{ mg/g}$ . Comparado com os demais corantes individualmente, a RB possui menor quantidade máxima adsorvida por apresentar menor afinidade com o adsorvente. Para a ST (Figura 12 b) o processo de adsorção mostrou-se um pouco mais lento, com uma taxa média de aproximadamente  $0,725 \text{ (mg/g)/min}$  de 0 a 30

min e 0,0715 (mg/g)/min após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 90 minutos depois de iniciada a reação, com quantidade máxima adsorvida de 25,82 mg/g. Por fim, o corante VM (Figura 12 c) mostrou-se bastante rápido desde o início, com uma taxa média de aproximadamente 3,183 (mg/g)/min de 0 a 15 min e 0,017 (mg/g)/min após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 30 minutos depois de iniciada, com quantidade máxima adsorvida de 16,71 mg/g .

De acordo com dados cinéticos ajustados (Tabela 4), os ensaios com os corantes RB e ST seguem preferencialmente uma cinética de pseudo-segunda, obtendo, nesses casos, maior valor de  $R^2$  e menor valor de ARE. Esse modelo considera a capacidade de sorção da fase sólida e prevê o comportamento da adsorção no qual o fenômeno de quimissorção controla o processo (HO; MCKAY, 1998).

Já o processo de adsorção para o corante VM seguiu preferencialmente uma cinética de pseudo-primeira ordem devido ao valor de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para este modelo ser o mais próximo da unidade. Nesse modelo, o fenômeno de adsorção se inicia com a ocupação dos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente. No decorrer da operação, estes sítios vão sendo bloqueados, diminuindo a taxa de adsorção. Por fim, com a maioria dos sítios ocupados inicia-se um processo onde a quantidade de adsorvato desorvido da superfície do adsorvente está em equilíbrio com a quantidade adsorvida (KHANDAY; HAMEED, 2018; GEORGIN et al., 2019; SAECHIAM; SRIPONGPUN, 2019; SANTOS et al., 2019).

**Tabela 5 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo- segunda ordem para os corantes isoladamente.**

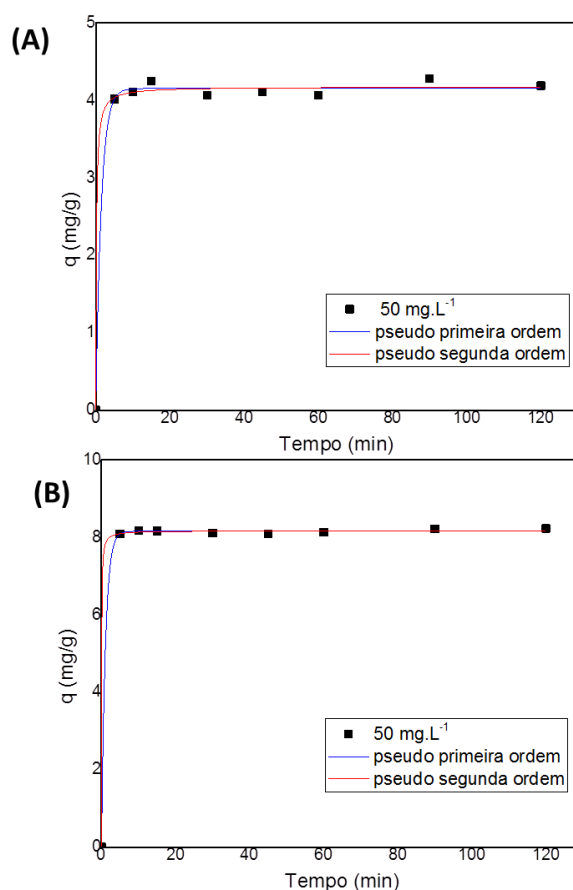
	Pseudo-primeira Ordem				Pseudo-segunda Ordem			
	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	ARE (%)	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	ARE (%)	$R^2$
<b>RB</b>	4,55	0,40	7,37	0,95	4,74	0,17	5,86	0,97
<b>ST</b>	26,74	0,05	13,32	0,97	32,44	0,002	9,22	0,98
<b>VM</b>	16,14	0,14	11,25	0,94	17,5	0,0125	14,17	0,93

Fonte: AUTOR, 2021

### 5.3.2 Processo multicomponente

Os dados cinéticos experimentais bem como os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem para os sistemas de multicomponentes estão apresentados nas Figura 13 (a e b) para os dos corantes RB ( $\lambda= 558$  nm) e VM ( $\lambda= 617$  nm), respectivamente.

**Figura 12 – Ajuste dos modelos cinéticos de adsorção de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem (a) MT- RB ( $\lambda= 558$  nm) e (b) MT – VM ( $\lambda= 617$  nm) presentes na mistura.**



**Fonte:** AUTOR, 2021

As curvas cinéticas obtidas para a adsorção da mistura dos corantes mostram comportamentos bastante semelhantes. Para a mistura em (558 nm), (Figura 13 a), o processo de adsorção mostrou-se bastante rápido desde no início, com uma taxa média de aproximadamente 0,803 (mg/g)/min de 0 a 5 min e 0,001 (mg/g)/min após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 15 minutos depois de iniciada, com quantidade máxima adsorvida de 4,25 mg/g. Para a mistura em (617 nm), (Figura 13 b) o processo de adsorção mostrou-se bastante rápido, com uma taxa média de aproximadamente 1,617 (mg/g)/min de 0 a 5 min e 0,001 (mg/g)/min após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 15 minutos depois de iniciada

a reação, com quantidade máxima adsorvida de 8,16 mg/g. É possível notar que a quantidade máxima adsorvida para a mistura em (617 nm) cai pela metade em relação a quantidade máxima adsorvida para o VM na forma isolada, isto pode ser explicado pela pouca afinidade da RB com o adsorvente, interferindo assim na quantidade máxima de adsorção na mistura em (617 nm).

De acordo com dados cinéticos ajustados (Tabela 5), os ensaios com a mistura dos corantes RB e VM, o processo de adsorção para a mistura em (558 nm) e para a mistura em (617) seguiu preferencialmente uma cinética de pseudo-primeira ordem devido ao maior valor de coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e menor ARE.

**Tabela 6 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira e Pseudo- segunda ordem para os corantes presentes na mistura.**

	Pseudoprimeira Ordem				Pseudossegunda Ordem			
	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	ARE (%)	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	ARE (%)	$R^2$
RB	4,15	0,67	0,95	0,99	4,17	1,32	0,99	0,99
VM	8,15	0,94	0,62	0,99	8,17	2,69	0,71	0,99

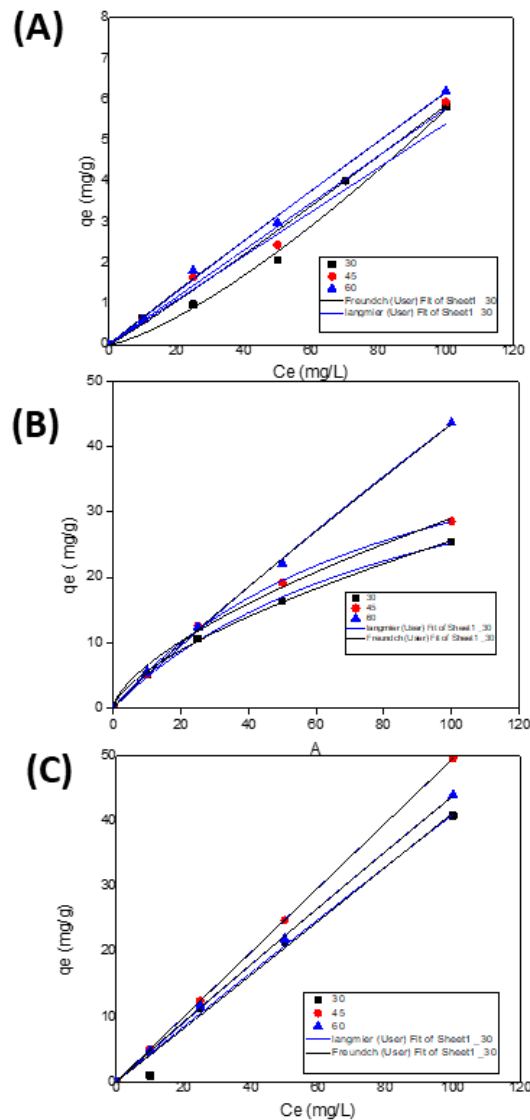
Fonte: AUTOR, 2021

## 5.4 Isotermas de adsorção

### 5.4.1 Processo monocomponente

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados em diferentes temperaturas (30, 45 e 60°C) como descrito no item 4.4.4. Os resultados obtidos foram avaliados com os ajustes não lineares das isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich conforme apresentados na Figura 14.

**Figura 13- Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para os corantes (a)RB (b) ST e (c) VM em sistema de monocomponentes.**



**Fonte:** AUTOR, 2021

Nos gráficos das Figuras 14 (a e c) que apresentam o comportamento dos corantes RB e VM, respectivamente, foi observado um comportamento compatível com as curvas do tipo C1 do sistema de classificação de Giles et al. (1974), sugerindo uma adsorção caracterizada por uma isoterma linear que tem sua passagem pela origem, apresentando a quantidade adsorvida de forma proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato no fluido. Esta linearidade indica que à medida que mais soluto é adsorvido, mais locais estão sendo criados. Já a isoterma resultante para o corante ST, para as temperaturas de 30 e 45°C, se assemelha às isotermas do grupo L1 da classificação de Giles et al. (1974), normalmente caracterizada por um platô na isoterma de adsorção, indicando a saturação da fase sólida. No entanto em altas temperaturas

(60°C) o perfil da curva, para esse corante, apresentou-se compatível com as curvas do tipo C1, indicando interferência da temperatura no sistema.

Além disso, de forma geral, foi observado que o aumento da temperatura aumentou a quantidade de corante adsorvido, indicando características endotérmicas do processo.

Os valores calculados para os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 7, e de acordo com o coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) e os valores de erro relativo (ARE) o modelo de Freundlich é o que melhor se adequa aos dados. Esse modelo se baseia na adsorção em multicamada, em superfície heterogênea com diferentes energias de adsorção e sítios ativos não idênticos (FEBRIANTO et al, 2009).

**Tabela 7- Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção dos corantes RB, ST e V M.**

Modelo	Parâmetros	30° C	45° C	60° C	
Langmuir	$Q_{max}$ (mg/g)	1.91	2.091	168,99	
	$K_1$ (L/mg)	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$8,14 \cdot 10^{-6}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	
	ARE	43,98	32,78	15.85	
	$R^2$	0,96	0,98	0,99	
	$R_L$	10 (mg/L)	0,999971	0,999919	0,996224
		25 (mg/L)	0,999928	0,999797	0,990614
		50 (mg/L)	0,999857	0,999593	0,981402
		100 (mg/L)	0,999713	0,999187	0,963484
	Freundlich	n	0,746	0,936	1,033
		KF	0,012	0,042	0,071
$[(mg \cdot L^{-1})(L \cdot g)^{1/n}]$					
ARE		6,55	7,85	5,8	
$R^2$		0,99	0,98	0,99	
Langmuir	$Q_{max}$ (mg/g)	49,39	53,20	439,44	
	$K_1$ (L/mg)	0,010	0,011	0,0011	
	ARE	22,29	23,64	35,9	
	$R^2$	0,99	0,99	0,99	

		10 (mg/L)	0,909091	0,900901	0,98912
		25 (mg/L)	0,8	0,997258	0,973236
	RL	50 (mg/L)	0,666667	0,99453	0,947867
		100 (mg/L)	0,5	0,98912	0,900901
		n	1,51	1,53	0,60
		KF			
	Freundlich	$[(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g})^{1/n}]$	1,21	1,44	1,07
<b>ST</b>		ARE	13,4	9,2	8,8
		R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99
		Q <sub>max</sub> (mg/g)	1.328,53	1128,73	1220,10
		K <sub>1</sub> (L/mg)	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$3,73 \cdot 10^{-4}$
		ARE	39,7	24,7	21,9
		R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,99
	Langmuir	10 (mg/L)	0,996036	0,999559	0,996284
		25 (mg/L)	0,990148	0,998899	0,990761
	RL	50 (mg/L)	0,980488	0,9978	0,981691
		100 (mg/L)	0,961723	0,995609	0,964041
		n	0,99	0,99	1,02
		KF			
	Freundlich	$[(\text{mg.L}^{-1})(\text{L.g})^{1/n}]$	0,397	0,496	0,499
<b>VM</b>		ARE	23	5,2	11,8
		R <sup>2</sup>	0,98	0,99	0,99

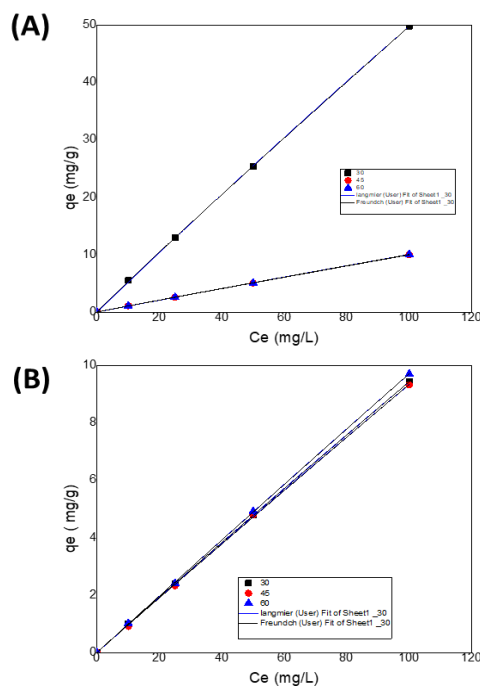
**Fonte:** AUTOR, 2021.

#### 5.4.2 Processo multicomponente

Os experimentos de equilíbrio de adsorção para o sistema de multicomponentes foram realizados como descrito no item 4.4.4. Os resultados obtidos foram avaliados com os ajustes não lineares das isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich conforme apresentados na Figura 15.



**Figura 14 - Ajuste dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para os corantes (a)RB e (b) VM em sistema de multicomponentes.**



**Fonte:** AUTOR, 2021.

As Figuras 15 (a e b) mostram que os dados obtidos para os corantes em sistema multicomponente apresentaram um comportamento compatível com as curvas do tipo C1 do sistema de classificação de Giles et al. (1974). Comportamento foi observado para os corantes quando tratados isoladamente, indicando pouca interação adsorvato-adsorvato na fase fluida e na fase sólida.

Os valores calculados para os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 8, e de acordo com o coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ), e os valores de erro relativo (ARE) o modelo de Freundlich é o que melhor se adequa aos dados para a mistura em (558 nm). É possível notar que a 30 °C houve uma adsorção maior, indicando que para a RB a reação é favorecida em baixas temperaturas. O modelo de isoterma de Freundlich se baseia na adsorção em multicamada, em superfície heterogênea com diferentes energias de adsorção e sítios ativos não idênticos (FEBRIANTO et al, 2009). Já para a mistura em (617 nm), o modelo de Langmuir é o que melhor se adequa aos dados. Por sua vez, esse modelo apresenta os pressupostos de que a superfície tem um número fixo de sítios de adsorção, todas as espécies adsorvidas interagem somente com um sítio e não entre si, a adsorção é limitada à monocamada, a energia de adsorção

de todos os sítios é idêntica e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios (LANGMUIR, 1918).

**Tabela 8- Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção dos corantes RB e VM em sistema de multicomponentes.**

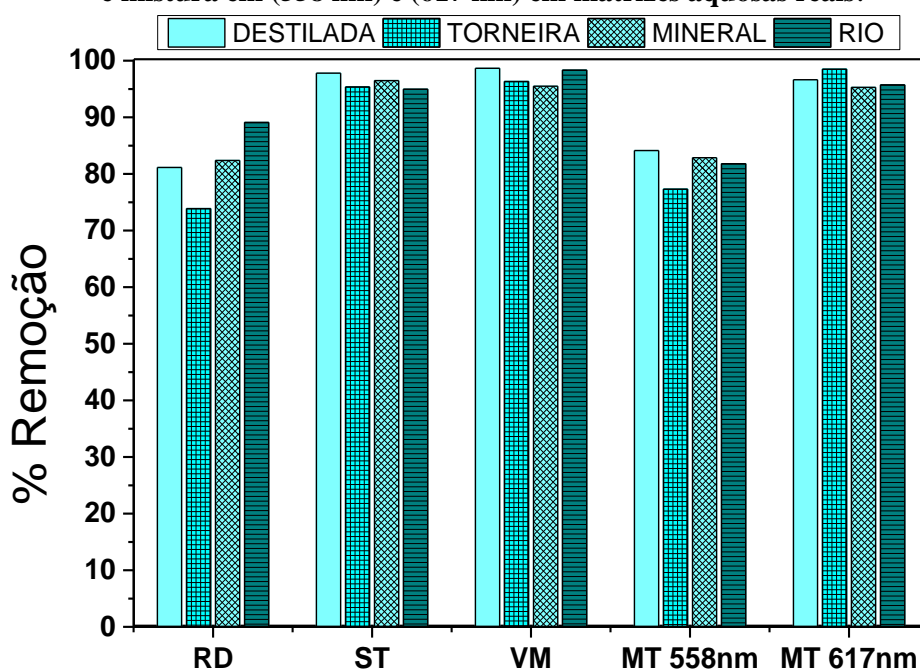
Modelo	Parâmetros	30° C	45° C	60° C	
RB	Langmuir	Qmax (mg/g)	1.042	267,03	253,74
		Kl (L/mg)	5,00.10-4	3,87.10-4	4,11.10-4
		ARE	13,98	12,78	17,85
		R2	0,99	0,99	0,99
		RL	10 (mg/L)	0,995025	0,996145
	25 (mg/L)		0,987654	0,990418	0,98983
	50 (mg/L)		0,97561	0,981017	0,979864
	100 (mg/L)		0,952381	0,962742	0,960523
	Freundlich	n	1,03	1,02	1,02
		KF	0,572	0,111	0,113
[(mg.L-1)(L.g)1/n]		8,68	6,85	7,58	
ARE		8,68	6,85	7,58	
R <sup>2</sup>		0,99	0,99	0,99	
VM	Langmuir	Qmax (mg/g)	347,56	330,86	589,5
		Kl (L/mg)	2,78.10-4	2,90.10-4	1,67.10-4
		ARE	15,98	17,78	20,85
		R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,99
		RL	10 (mg/L)	0,997228	0,997108
	25 (mg/L)		0,993098	0,992802	0,995842
	50 (mg/L)		0,986291	0,985707	0,991719
	100 (mg/L)		0,972952	0,971817	0,983574
	Freundlich	n	1,01	1,01	1,00
		KF	0,101	0,09	0,101
[(mg.L <sup>-1</sup> )(L.g) <sup>1/n</sup> ]		18,68	26,5	27,58	
ARE		18,68	26,5	27,58	
R <sup>2</sup>		0,99	0,99	0,99	

Fonte: AUTOR, 2021.

### 5.5 Remoção dos corantes em matrizes aquosas reais

A capacidade de adsorção da BC foi ainda avaliada em diferentes matrizes aquosas, a fim de testar sua eficiência em sistemas que se aproximam do real, utilizando a mesma metodologia do teste de afinidade descrita no tópico 4.4.1. Os resultados estão apresentados na Figura 16.

**Figura 15 – Remoção dos corantes Rodamina B (RB), Safranina T (ST), Verde Malaquita (VM) e mistura em (558 nm) e (617 nm) em matrizes aquosas reais.**



Fonte: AUTOR, 2021.

Através dos resultados obtidos, observou-se que, de forma geral, os percentuais de remoção dos corantes mantiveram-se praticamente constante independente da matriz aquosa em que se encontravam. Contudo, percentuais de remoção mais altos foram obtidos em água destilada, água do rio e água mineral. A maior eficiência apresentada por essas matrizes deve-se, em parte, ao pH do meio, uma vez que essas matrizes, de acordo com a Tabela 9, apresentam valores de pH maior que o  $pH_{PCZ}$  da BC (4,77), o que influencia na eficiência do processo, como discutido anteriormente. Na água da torneira, mar e lagoa há predominância de diversos íons dissolvidos e matéria orgânica que são capazes de competir pelos sítios ativos do adsorvente, confirmado pela alta condutividade (HENRIQUE et al., 2021).

**Tabela 9. pH das diferentes fontes de água.**

<b>Matriz</b>	<b>PH</b>
<b>Aquosa</b>	
Destilada	5,58
Torneira	4,63
Mineral	5,3
Rio	6,78

**Fonte:** AUTOR, 2021.

## 6 CONCLUSÃO

O presente estudo apresentou uma metodologia eficiente para obtenção do adsorvente, a partir de resíduos do café. De acordo com as técnicas de caracterização realizadas na borra de café, foi possível analisar sua estrutura favorável ao processo adsorptivo. Na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível identificar um material rugoso com diversos poros distribuídos aleatoriamente em toda sua superfície. Observou-se também, na estrutura superficial da borra de café in natura, a presença de irregularidades, reentrâncias e cavidades, que contribuem para o aumento da área superficial do material. As análises de DRX comprovaram característica de material amorfo. Já pelas análises de FTIR foi possível indicar grupos funcionais presentes na superfície do material que podem favorecer o processo adsorptivo.

Durante a realização dos testes de adsorção, observou-se que o material por apresentar carga superficial líquida negativa (BC-) em que o PCZ encontrado para o adsorvente BC foi de 4,77, mostrou-se eficiente na adsorção dos corantes, tanto na remoção dos corantes individuais quanto para os corantes presentes na mistura, atingindo percentuais de remoção acima de 80% para o corante rodamina B e mistura em (558 nm) e remoção acima de 90% para os corantes safranina T, verde malaquita e mistura em (617 nm), comprovando assim a eficiência na remoção dos corantes catiônicos.

Por meio dos estudos cinéticos foi possível prever o tempo de equilíbrio do processo adsorptivo, sendo de 30 min para rodamina B, com mais de 53% de remoção do corante, 90 min para safranina T com mais de 69% de remoção e 15 min para mistura em (617nm) com mais de 96% de remoção, também mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para tais corantes, já os dados do estudo com o verde

malaquita, o tempo de equilíbrio foi de 30 min com mais de 71% de remoção e 15 min para a mistura em (558nm) com mais de 81% de remoção e foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo- primeira ordem.

As isotermas de adsorção obtidas para os corantes rodamina B, safranina T e verde malaquita e a mistura em (558 nm) indicam que o modelo de Freundlich é o que melhor se adequa aos dados, já a mistura em (617 nm) o modelo de Langmuir é o que melhor se adequa aos dados. Esses resultados indicam que o material possui potencial para sua aplicação como adsorvente de corantes têxteis.

Na avaliação da influência da matriz aquosa sobre a remoção dos corantes, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos para água destilada, água do rio e água mineral.

Os estudos feitos são de suma importância para prever possíveis impactos danosos dos corantes no ambiente e a saúde humana, ainda que os corantes estejam sujeitos a diversos processos biológicos no ambiente aquático que não são reproduzidos no laboratório. Diante dos estudos realizados e da abundância do resíduo de café (Borra) e sem a necessidade de tratamentos químicos, é notório a viabilidade de aplicação do material produzido neste trabalho como material adsorvente no tratamento de água com corantes.

## **7 PERSPECTIVAS**

- ✓ Utilizar o material adsorvente em experimentos de coluna de leito fixo para verificar o processo de adsorção contínua.
- ✓ Avaliar a aplicação da borra de café na remoção de outros contaminantes ainda não explorados na literatura.
- ✓ Aplicar em efluentes sintéticos e reais e comparar os resultados obtidos, objetivando uma possível execução industrial.

## REFERÊNCIAS

- ABIC. Associação Brasileira da Indústria do Café. Programas ABIC. Disponível em: <[www.abic.com.br](http://www.abic.com.br)>. Acesso em: outubro 2021.
- ABIT, Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecções. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha\\_rtcc/cartilha.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf)>. Acesso em: 03 out. 2021.
- ADANS, M. R.; DOUGAN, W. **Waste products - coffee technology**, Londres: Elsevier Applied Science, 1985.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.
- AL-DEGS, Y. et al., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALMEIDA, F. B. P. S. **Estudo do tratamento de água de produção de petróleo utilizando unidade de separação por biosorção**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 6 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p. 174-181, 2007.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety** .
- ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2011.
- ARAUJO, R.D.S.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Eng. Sanit. Ambient.**, v.14 , n.1, p.1-8, 2009.
- AZEVEDO, L.A. **De biomateriais a supramoléculas teranósticas: a inovação terapêutica destinada a proteger, transportar e entregar moléculas bioativas de forma planejada**. 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais), p. 51-52. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

BHARAGAVA, R. N. Environmental Pollutants and their Bioremediation Approaches. CRC Press, 2017  
CHENG, Yung Yi; TSAI, Tung Hu. A validated LC-MS/MS determination method for the illegal food additive rhodamine B: Applications of a pharmacokinetic study in rats. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 125, p.394–399, 2016.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2005.

BITTON, G. **Wastewater Microbiology**. New York: Willey-Liss, 1994.

CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Disperol Black CVS**. 2007. 181f. Tese (Doutorado em Química)- departamento de química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CARTER, E.; KATZ, L.; SPEITEL, G.; RAMIREZ, D. Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density. **Environ. Sci. Technol.** v.45, p.6498–6503, 2011.

CLARK, M. (Ed.). **Handbook of Textile and Industrial Dyeing**. v. 2. Applications of Dyes. Elsevier, 2011.

COHEN, B. J.; WOOD, D. L. **O Corpo Humano na Saúde e na Doença**. São Paulo: Manole, 2002. 438p.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica**. 2011. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011

CHENG, Zhi-lin; LI, Yan-xiang; LIU, Zan. Novel adsorption materials based on graphene oxide / Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 708, p.255–263, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.004>> Acesso em: 16 out. 2021.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061–1085, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in polymer science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DABROWSKI. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, maio. 2001.

HENRIQUE, D. C. et al. Mollusk shells as adsorbent for removal of endocrine disruptor in different water matrix. **J. of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, ago. 2021.

DÍAS-DÍEZ, M.A.; GOMEZ-SERRAN, V.; FERNANDEZ-GONZALEZ, C.; CUERDA-CORREA, E. M.; MARCÍA-GARCIA, A. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods. **Applied Surface Science**, v.238, n.1-4, p.309-313, 2004.

DEBNATH, Sushanta; PARASHAR, Kanya; PILLAY, Kriveshini. Ultrasoundassisted adsorptive removal of hazardous dye Safranin O from aqueous solution using crosslinked graphene oxide-chitosan (GO[sbnd]CH) composite and optimization by response surface methodology (RSM) approach. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 175, p. 509–517, 2017.

EL HADDAD, Mohammadine et al. Calcined mussel shells as a new and eco- friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 533–540, 2014

L.H. Van Vlack, **Propriedades de Materiais Cerâmicos**. Edgard Blucher, São Paulo. 1973.

FAYAZI, M. et al. Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 212, p. 675–685, 2015.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in heavy metal adsorption using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, pág. 616-645, 2009. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030438940800928X>. Acesso em: 25 out. 2021

FENG, Q.; LIN, Q.; CONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.278, n.1, p.1-8, 2004

FIGUEIREDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, MG, 2014.

FREUNDLICH, H. M. F. et al. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GEORGIN, J. et al. Potential of Cedrella fissilis bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 19, p. 19207-19219, 2019.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1974.

GIMENEZ, A. R. **Estudo do potencial das conchas de moluscos para o tratamento da drenagem ácida de mineração de carvão**. 2017. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.



GOLOB, Vera; VINDER, Aleksandra; SIMONIČ, Marjana. Efficiency of the coagulation / flocculation method for the treatment of dyebath effluents. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 93–97, 2005.

GOMIDE, L. **Princípios da Operações Unitárias**, Rio de Janeiro: Editora LTC, 1988.

GONG, Yi-Jun et al. A unique approach toward near-infrared fluorescent probes for bioimaging with remarkably enhanced contrast. **Chem. Sci.**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 2275–2285, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5SC04014K>> Acesso em: 04 out. 2021.

GUARANI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p.71- 78, 2000.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. 2010. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, MG, 2010.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 2003 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical engineering journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.43, n3 p.267-275, 2001.

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P.; Ni, Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. **Carbon**, v.39, n.6, p.877-886, 2000.

HU, Z.; SRINIVASAN, M.P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.27, n.1, p. 11-18, 1999.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim [Cambridge]: Wiley-VCH, 2003.

IQBAL, M. **Textile dyes**. Rehbar, Karachi, p. 65-70, 2008.

JAIME, F. K. L. **Avaliação de tratamentos térmicos e químicos na preparação de carvão ativado a partir de borra de café na adsorção de cafeína em meio aquoso**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

JAIN, Rajeev et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007.

KAUR, Sumanjit et al. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the

removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 22, p.19–27, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.019>> Acesso em: 30 set. 2021.

KHAN, Tabrez A.; KHAN, Equbal A.; SHAHJAHAN. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 107, p. 70–77, 2015.

KHANDAY, W. A.; HAMEED, B. H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption. **Fuel**, v. 215, p. 499-505, 2018.

KIM, Tak Hyun et al. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. **Desalination**, [s. l.], v. 161, n. 1, p. 49–58, 2004.

KLEINÜBING, J.S. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LI, Jianping et al. Molecularly imprinted electrochemical luminescence sensor based on signal amplification for selective determination of trace Gibberellin A3. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 84, n. 22, p. 9951–9955, 2012.

LUCENA, L. M. **Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (Coccus nucifera L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil**. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2018.

MADY, Amr Hussein et al. Facile microwave-assisted green synthesis of Ag-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@rGO nanocomposites for efficient removal of organic dyes under UV-and visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 203, p. 416–427, 2017.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**. v. 56, p. 239-249, 2003.

MASHKOOR, F.; NASAR, A. Preparation, characterization and adsorption studies of the chemically modified Luffa aegyptica peel as a potential adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 315-327, 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 5. ed., 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

- MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada**. 2010. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- MONTEIRO, P.A. **Diagnóstico do Consumo de água nos processos de beneficiamento de jeans no polo confeccionista de Divinópolis/MG**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2018.
- MOREIRA, S. A.; MELO, D. Q.; LIMA, A.C. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R.F. Removal of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. **Desalination and Water Treatment**, Fortaleza, v. 57, n.22, p. 10462- 10475, abril, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355>> Acesso em: 16 out. 2021.
- MUSSATTO, S. I.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; ROBERTO, I. C.; TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. **Carbohydrate Polymers**, 83, 368–374, 2011a; 2011b.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
- NATARAJAN, T. S. et al. Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 169, n. 1–3, 2011.
- NETHAJI, S. et al. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from Borassus aethiopicum flower biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 271–280, 2010.
- NURDIN, S.; ROSLAN, A.; ABBAKAR, M.S.A; KHAIRUDDIN, S.A.; SUKRI, H.A.M. Rock Melon Activated Carbon (RMAC) for Removal of Cd(II), Ni(II) and Cu(II) from Wastewater: Kinetics and Adsorption Equilibrium. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 6, n. 2, 2015.
- PANDA, Gopal C.; DAS, Sujoy K.; GUHA, Arun K. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 164, n. 1, p. 374–379, 2009.
- PAVITHRA, K. G. et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 1-19, 2019.
- PICCIN, J. S. et al. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. In: *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, Cham, p. 19-51, 2013.
- PODSTAWCZYK, D. et al. Biosorption of malachite green by eggshells: mechanism identification and process optimization. **Bioresource technology**, v. 160, p. 161-165, 2014.
- QUINTELA, D. et al. **Utilização da concha de sururu (Mytella falcata) na remoção**

**decorantes de solução aquosa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Maceió, 2020.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de Água – Tecnologia Aplicada.** São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1991.

RAHMAN, I.A., SAAD, B. Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. **Malaysian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p.8-14, 2003.

RICHARDSON, Stephen D.; WILLSON, Clint S.; RUSCH, Kelly A. Use of Rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Ground water**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 678–688, 2004.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, M.D. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: Adsorption and Diffusion.** Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-43, 2006.

SAECHIAM, S.; SRIPONGPUN, G. Adsorption of malachite green from synthetic wastewater using banana peel adsorbents. **Songklanakarín Journal of Science & Technology**, v. 41, n. 1, 2019.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** São Paulo: Golden Tecnologia, 2010.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o meio Ambiente. **Química Têxtil**, p. 13-34, Março 1997.

SANTANA, G.B.; NÓBREGA, D. C.; OLIVEIRA, J. T.; MARTINS, I. A.; NASCIMENTO, R.F.; VIDAL, C. B. Aplicação da semente de moringa (*Moringa oleífera*) como coagulante natural no tratamento de efluente de indústria de tintas no Ceará. **Revista Tecnologia (UNIFOR)**, Fortaleza, v. 41, n. 1, p. 1-17, jun. 2020. Disponível em: DOI: <<http://dx.doi.org/10.5020/23180730.2020.9889>> Acesso em: 07 out. 2021.

SANTOS, L. C. et al. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-11, 2019.

SAROHA, A.K.V.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. **Journal of Environmental Management**, v.128, p.949-963, 2013.

SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current technologies for biological treatment of textile wastewater—a review. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645-661, 2012.

SHARMA, S. K. **Green chemistry for dyes removal from waste water: research trends and applications**. John Wiley & Sons, 2015.

SHEN, Kai; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], v. 21, p. S120–S127, 2017.

SHEYDAEI, Mohsen; KHATAEE, Alireza. Sonocatalytic decolorization of textile waste water using synthesized  $\gamma$ -FeOOH nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 27, p. 616–622, 2015.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo. 2010**. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, D. F. **Síntese e caracterização de biomateriais de fosfatos de cálcio a partir de conchas calcárias fossilizadas**. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.

SILVESTRE, W. K. G. Água: elemento precioso e ameaçado. **Textila**, n.18, p. 69, 1995.

SOARES, B. E. G. **Valorização de Subprodutos Industriais por Oxipropilação**. 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2011.

TWARDOKUS, R.G. **O reúso da água no processo de tingimento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

UNESCO. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos: água para um mundo sustentável – **Sumário Executivo**. Perugia, 2018.

VIJAYAKUMAR G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 157–170, 2012.

VIANA, A. A. **Estudo da remoção de azo corantes por adsorção em fase aquosa usando sílica gel funcionalizada**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental) - Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2014.

VIMOSSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**. v.148, p.354–364, 2009.

WANG, Yi et al. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 1–7, 2006.

WU, J.-S.; LIU, C.-H.; CHU, K.H.; SUEN, S.-Y. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. **J. Membr. Sci.** v.309, p.239–245, 2008.

YAGUB, M.; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science.** v.209, p.172–184, 2014.