



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**VALORAÇÃO DO RESÍDUO DO CAFÉ PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE
AZUL DE METILENO EM EFLUENTES TÊXTEIS**

ANNA LAURA MENDONÇA DA TRINDADE SILVA

CAMPINA GRANDE – PB

2024

ANNA LAURA MENDONÇA DA TRINDADE SILVA

**VALORAÇÃO DO RESÍDUO DO CAFÉ PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE
AZUL DE METILENO EM EFLUENTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

CAMPINA GRANDE – PB

2024

ANNA LAURA MENDONÇA DA TRINDADE SILVA

**VALORAÇÃO DO RESÍDUO DO CAFÉ PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE
METILENO EM EFLUENTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: 22/08/2024

Prof^ª. Dr^ª. Meiry Glauca Freire Rodrigues

Orientadora

(PPGEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr^ª. Ana Regina Nascimento Campos

Avaliador Interno

(PPGEQ/CCT/UFCG)

Pesq. Dr^ª. Antusia dos Santos Barbosa

Avaliador Interno

(CCT/UFCG)

Prof. Dr. Antonio José Ferreira Gadelha

Avaliador Externo

(IFPB)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO **GRAU DE MESTRE** EM ENGENHARIA QUÍMICA,
REALIZADA EM 22 DE AGOSTO DE 2024

(Nº 532)

CANDIDATO(A): **Anna Laura Mendonça da Trindade Silva**. COMISSÃO EXAMINADORA: Meiry Glucia Freire Rodrigues, Profª. Drª., UFCG, **Orientadora**, Ana Regina Nascimento Campos, Profª., Drª., UFCG, Examinadora Interna, Antusia dos Santos Barbosa, Pesq. Drª., UFCG, Examinadora Interna, Antonio José Ferreira Gadelha, Prof. Dr., IFPB, Examinador Externo. TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: “VALORAÇÃO DO RESÍDUO DO CAFÉ PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM EFLUENTES TÊXTEIS”. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO Desenvolvimento de Processos Químicos. HORA DE INÍCIO: **14:00 Horas** – LOCAL: Auditório do bloco CW. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) **Anna Laura Mendonça da Trindade Silva** foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua dissertação, obtendo conceito **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) orientador, achar-se a examinada, legalmente habilitado(a) a receber o **Grau de Mestre Engenharia Química**, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como de direito, providenciar a expedição do Diploma, a que o(a) mesmo(a) faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo – Secretária do PPGEQ, os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 22 de agosto de 2024.

MARICÉ PEREIRA DE ARAÚJO

Secretária

Meiry Glucia Freire Rodrigues, Profª., Drª., UFCG

Orientadora

Ana Regina Nascimento Campos, Profª., Drª., UFCG

Examinadora Interna

Antusia dos Santos Barbosa, Pesq. Dr^a., UFCG
Examinadora Interna

Antonio José Ferreira Gadelha, Prof., Dr., IFPB
Examinador Externo

Anna Laura Mendonça da Trindade Silva
Candidata



Documento assinado eletronicamente por **MEIRY GLAUCIA FREIRE RODRIGUES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 26/08/2024, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 27/08/2024, às 10:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio José Ferreira Gadelha, Usuário Externo**, em 27/08/2024, às 20:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antusia dos Santos Barbosa Araujo, Usuário Externo**, em 29/08/2024, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 30/08/2024, às 09:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anna Laura Mendonça da Trindade Silva, Usuário Externo**, em 03/09/2024, às 10:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4686576** e o código CRC **2CB7CC37**.

S586v

Silva, Anna Laura Mendonça da Trindade.

Valoração do resíduo do café para a adsorção do corante azul de metileno em efluentes têxteis / Anna Laura Mendonça da Trindade Silva.
– Campina Grande, 2024.

86 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. Borra de Café. 2. Biocarvão. 3. Tratamento Térmico. 4. Adsorção.
5. Azul de Metileno. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 633.73(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA MEIRE EMANUELA DA SILVA MELO CRB-15/568

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter conseguido concluir mais essa etapa.

Agradeço a professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues por ter me orientado com maestria. Agradeço a Tatiane e Wemilly por terem sido maravilhosas no convívio e em troca de idéias no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV.)

Agradeço a todos do LABNOV por todo ensinamento e companheirismo.

Agradeço a Professora Ana Regina Nascimento Campos, a pesquisadora Antusia dos Santos Barbosa e ao Professor Antônio José Ferreira Gadelha por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora.

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

E por fim, agradeço a todos. Meu muito obrigada!

RESUMO

Apesar de o Brasil ser um dos maiores produtores de subprodutos agroindustriais, uma grande parte desses recursos ainda é desperdiçada. Este estudo investigou a utilização da borra de café, após secagem a 100 °C e modificação térmica a 600 °C, como bioadsorventes para a remoção do corante azul de metileno. A caracterização foi realizada por meio de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, ponto de carga zero (PCZ) e análise granulométrica. Avaliou-se a influência do pH, além de conduzir um estudo cinético, ajustando os dados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção foram analisadas e ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. Os resultados indicaram que a ativação térmica modificou a estrutura e composição da borra de café, melhorando suas propriedades adsorventes. As amostras apresentaram elevada capacidade de remoção de azul de metileno. Para a borra de café seca a 100 °C, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado, enquanto, para a borra modificada a temperatura de 600 °C, os dados cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor descreveu os dados experimentais. No reuso da borra de café, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se melhor na cinética, e o modelo de Freundlich destacou-se nas isotermas. Esses resultados evidenciam o potencial da borra de café modificada termicamente como uma alternativa sustentável e eficiente para a adsorção de poluentes.

Palavras-chave: Borra de café; biocarvão; tratamento térmico; adsorção; azul de metileno.

ABSTRACT

Although Brazil is one of the largest producers of agro-industrial by-products, a significant portion of these resources is still wasted. This study explored the use of coffee grounds, dried at 100 °C and thermally modified at 600 °C, as bioadsorbents for the removal of methylene blue dye. Characterization was performed using X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, point of zero charge (PCZ), and particle size analysis. The influence of pH was evaluated, and a kinetic study was conducted, fitting the data to pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models. Adsorption isotherms were analyzed and fitted to the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Redlich-Peterson models. The results showed that thermal activation altered the structure and composition of the coffee grounds, enhancing their adsorbent properties. The samples demonstrated a high capacity for methylene blue removal. For the coffee grounds dried at 100 °C, the pseudo-second-order model provided the best fit, while for the thermally modified grounds at 600 °C, the kinetic data fit best with the pseudo-first-order model. The Redlich-Peterson model was the most accurate in describing the experimental data. In the reuse of coffee grounds, the pseudo-second-order model fit the kinetics best, and the Freundlich model was the most appropriate for the isotherms. These findings underscore the potential of thermally modified coffee grounds as a sustainable and effective alternative for pollutant adsorption.

Keywords: Coffee grounds; biochar; thermal treatment; adsorption; methylene blue.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos de corantes classificados pela estrutura química	22
Tabela 2 - Modelos matemáticos das isotermas de adsorção.	26
Tabela 3 - Reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.	36
Tabela 4 - Características do corante azul de metileno.	37
Tabela 5 - Tamanho de partícula para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN).	48
Tabela 6 - Principais grupos funcionais de superfície de alguns adsorventes relatados na literatura envolvidos na adsorção de azul de metileno em solução aquosa.....	58
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	64
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para o corante azul de metileno.....	67
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	69
Tabela 10 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para o corante azul de metileno.....	71
Tabela 11 - Percentagem de remoção do primeiro e segundo ciclo de adsorção da borra de café com o corante azul de metileno.....	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Artigos publicados com a palavra-chave “Coffee grounds”	14
Figura 2 - Artigos publicados com as palavras-chaves: “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue”	15
Figura 3 - Artigos publicados com as palavras-chaves: “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue, reuse, regeneration”	15
Figura 4 - Formas de apresentação gráfica das isotermas de adsorção.	26
Figura 5 - Número de patentes no período de 2004 a 2024 conforme plataforma Questel Orbit®.....	31
Figura 6 - Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.	32
Figura 7 - Quantitativo da distribuição das patentes por país conforme plataforma Questel Orbit®.	33
Figura 8 - Distribuição das patentes por empresa conforme plataforma Questel Orbit®.	34
Figura 9 - Distribuição das patentes por domínio tecnológico conforme plataforma Questel Orbit®.	35
Figura 10 - Representação estrutural do corante azul de metileno.....	37
Figura 11 - Imagem da borra de café: in natura (a) e após tratamento térmica (b)	38
Figura 12 - Diagrama da metodologia utilizada na pesquisa.....	39
Figura 13 - Diagrama do experimento de PCZ.....	41
Figura 14 - Solução de azul de metileno diluída a 50 mg L ⁻¹	42
Figura 15 - Diagrama dos experimentos descritos acima.....	42
Figura 16 - Imagem da solução inicial do Azul de metileno e dos filtrados em função de diferentes valores de pH.	43
Figura 17 - Imagens dos filtrados após o estudo cinético para a amostra BCN.	45
Figura 18 - Imagens dos filtrados após o estudo cinético para a amostra BC6.	45
Figura 19 - Filtrados após o estudo de isotermas para a amostra BCN.....	46
Figura 20 - Filtrados após o estudo de isoterma para a amostra BC6.	46
Figura 21 - Tamanho de partícula para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN).	47
Figura 22 - Curvas TG e DTG da amostra da borra de café após secagem a 100 °C (BCN)	49

Figura 23 - Curvas TG e DTG da amostra de borra de café ativada termicamente a 600 °C.....	50
Figura 24 - Ponto de Carga Zero (PCZ) para as amostras BCN e BC6.	52
Figura 25 - Difratoograma da amostra BCN.	53
Figura 26 - Difratoograma da amostra BC6.	54
Figura 27 – Espectro de IV da amostra BCN.	56
Figura 28 – Espectro de IV da amostra BC6.	56
Figura 29 - Capacidade de remoção do azul de metileno pelo bioadsorvente (BCN) em diferentes valores de pH.	59
Figura 30 - Capacidade de remoção do azul de metileno pelo bioadsorvente (BC6) em diferentes valores de pH.	60
Figura 31 - Cinética de adsorção do corante Azul de metileno em BCN e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: 0,5g de adsorvente, sistema batelada, T = 25 °C, pH = Sem ajuste de pH, tempo de contato = 120 min; agitação = 200 rpm.....	62
Figura 32 - Cinética de adsorção do corante Azul de metileno em BC6 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: 0,5g de adsorvente, sistema batelada, T = 25 °C, pH = Sem ajuste de pH, tempo de contato = 120 min; agitação = 200 rpm.....	63
Figura 33 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BCN e ajustes: Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. Condições experimentais: 0,5g massa de adsorvente, T = 25 °C; pH = Sem ajuste de pH; Ci = 20 mg L ⁻¹ , a 250 mg L ⁻¹	65
Figura 34 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BC6 e ajustes: Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. Condições experimentais: 0,5g massa de adsorvente, T = 25 °C; pH = Sem ajuste de pH; Ci = 20 mg L ⁻¹ , a 250 mg L ⁻¹	66
Figura 35 - Cinética de adsorção do corante azul de metileno em BCPA e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem.	68
Figura 36 - Filtrados após o estudo da cinética para a amostra BCPA.	68
Figura 37 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BCPA e ajustes: Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.....	70
Figura 38 - Filtrados após o estudo de isoterma para a amostra BCPA.	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. PROBLEMÁTICA.....	13
1.2. JUSTIFICATIVA DE PESQUISA	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. GERAL	17
2.2. ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. POLUIÇÃO E INDÚSTRIA TÊXTIL.....	18
3.2. CORANTES.....	20
3.2.1. Classificação dos corantes.....	20
3.3. TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES	23
3.4. ADSORÇÃO.....	23
3.4.1. Cinética de adsorção.....	24
3.4.2. Isotermas de adsorção	25
3.5. MATERIAIS ADSORVENTES	27
3.5.1. Borra de café como adsorvente	27
3.6. REUTILIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	28
3.7. REUSO DA BORRA DO CAFÉ	29
4. MONITORAMENTO TECNOLÓGICO	30
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5.1. ADSORVENTE	36
5.2. CORANTE.....	36
5.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA	37
5.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	38
5.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	39
5.5.1. Análise granulométrica	39
5.5.2. Análise Termogravimétrica (TG e DTG)	40
5.5.3. Ponto de Carga Zero (PCZ).....	40
5.5.4. Difractometria de Raio X.....	41
5.5.5. Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	41
5.5.6. Estudos experimentais.....	41

5.5.7. Influência do pH	43
5.5.8. Estudo cinético	44
5.5.9. Estudo de isothermas	45
5.5.10. Estudo do Potencial de Reutilização da borra de café	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
6.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	47
6.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	49
5.4. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	51
5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	53
5.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVermelho	55
5.7. INFLUÊNCIA DO pH	59
5.8. ESTUDO CINÉTICO	61
5.9. ISOTHERMAS	64
5.10. REUSO DA BORRA DE CAFÉ PÓS ADSORÇÃO (BCPA)	68
5.10.1 Cinética	68
5.10.2 Isotherma	70
6. CONCLUSÕES	74
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

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).

Diante da baixa oferta de água doce disponível no planeta (2,6% distribuídos em rios e lagos, leitos subterrâneos, polos, geleiras e icebergs), a indústria têxtil consome 15% do volume total disponível de água doce no planeta em seu processamento, sendo esse recurso um dos principais insumos desse setor (Xavier, 2017). Visto isso, a indústria têxtil possui grande destaque, pois a medida que consome quantidades significativas de água em sua produção, o setor também gera grandes volumes de efluentes.

Por possuírem altas concentrações de corantes que não se fixaram às fibras durante o processo de tingimento, os efluentes da indústria têxtil são extremamente coloridos e, sem o devido tratamento, podem representar uma ameaça à fauna e flora locais (Peixoto *et al.*, 2013). Um importante tipo de tratamento de efluente têxtil é a adsorção, um processo que tem sido empregado com sucesso na remoção de corantes encontrados nesses resíduos.

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual o componente a ser adsorvido de uma fase gasosa ou líquida fica retido na superfície de uma fase sólida. Os componentes retidos na superfície são denominados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. Essa retenção ocorre devido a uma atração entre as moléculas do adsorvente com as moléculas do adsorvato (Atkins; Paula, 2018).

Estudos, como Carvalho & Mendes (2019), Martins & Lima (2018), têm sido desenvolvidos para uma produção de adsorventes alternativos de baixo custo utilizando resíduos e materiais agrícolas, que por sua vez são ricos em carbono e de fácil disponibilidade (Soares *et al.*, 2015).

O café é um produto agrícola de grande importância no mundo, sendo que na safra de 2018/2019, cerca de 170.937 milhões de sacas de 60 kg de café beneficiado foram produzidas. O Brasil participou com, aproximadamente, 36,8% dessa produção, com um total de 62,925 milhões de sacas, sendo o maior produtor e o maior exportador de café, exportando cerca de 60% da safra 18/19 (Ico, 2021).

A borra de café se caracteriza como sendo o resíduo gerado em maior quantidade pelo café. Em torno de 48% da quantidade de café utilizado é convertido em borra (Pires & Gewandsznajder, 2020). Logo, os resíduos carbonáceos da cadeia produtiva do café, juntamente aos materiais remanescentes gerados na indústria apresentam-se como potenciais materiais para a produção de adsorventes de baixo custo (Oliveira, 2022).

Por tanto, o tratamento de adsorção utilizando o resíduo da borra de café pode ser uma boa alternativa, devido à sua grande capacidade de adsorção para remoção de uma grande variedade de contaminantes orgânicos, inorgânicos e metais. E além de ser de fácil operação frente aos demais métodos como por exemplo coagulação e floculação (Bratby, 2016) e tratamento físico-químico (Metcalf; Eddy 2013), possui como características favoráveis à sua utilização uma elevada área superficial, estabilidade térmica e baixo custo de implantação.

A utilização de resíduos gerado na produção de café solúvel para tratamento de efluentes tornou-se foco de interesse para muitos engenheiros e ambientalistas em todo o mundo. No presente estudo, o carvão ativado produzido a partir de borra de café será empregada como adsorvato de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno.

1.1. PROBLEMÁTICA

A poluição da água proveniente de águas residuais é um problema significativo que é diretamente influenciado pelas atividades industriais. As águas residuais industriais contribuem para a poluição dos recursos hídricos ao descarregar resíduos. Uma revisão sistemática da literatura sobre operações de otimização e padronização de atividades em estações de tratamento de águas residuais destaca a importância da padronização de processos dentro de estações de tratamento de águas residuais para melhorar a gestão e execução de cada processo (Eustáquio *et al.*, 2022). Isto pode ajudar a mitigar o impacto da poluição das águas residuais industriais.

Porém, o descarte inadequado de resíduos industriais pode causar danos significativos ao meio ambiente, à fauna, à flora e à saúde humana. Por exemplo, a queima de pneus descartados inadequadamente pode liberar substâncias perigosas, incluindo metais pesados, no meio ambiente, causando poluição do ar, do solo e da água, além de representar riscos à saúde da população (Pereira *et al.*, 2018). Portanto, é crucial implementar métodos eficazes de tratamento de águas residuais e monitorar a qualidade dos recursos hídricos para prevenir a poluição e proteger o meio ambiente.

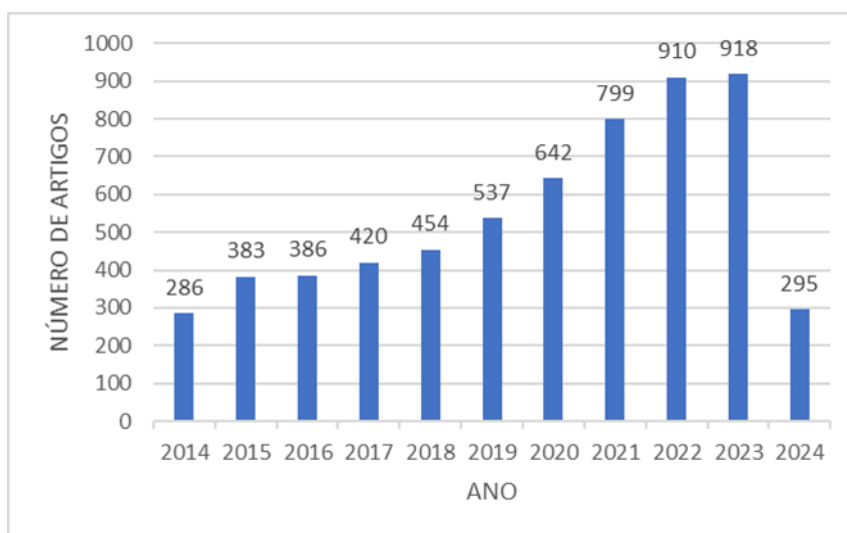
1.2. JUSTIFICATIVA DE PESQUISA

Em razão da problemática da poluição industrial e do alto volume de resíduo gerado pelo descarte da borra de café, o presente trabalho utilizou o método da pesquisa exploratória e a fim de averiguar, foi realizado um levantamento de dados na base de dados eletrônica SCIENCE DIRECT (que possui dados e fontes de informação de nível acadêmico), se a adsorção é eficaz mediante o uso da borra de café como matéria prima para a remoção do corante azul de metileno, de baixo custo.

Para isso, utilizou-se de palavras-chaves para levantamento e criação das Figuras 1, 2 e 3, para melhor visualização em relação ao aumento no número de artigos publicados no tema desta pesquisa.

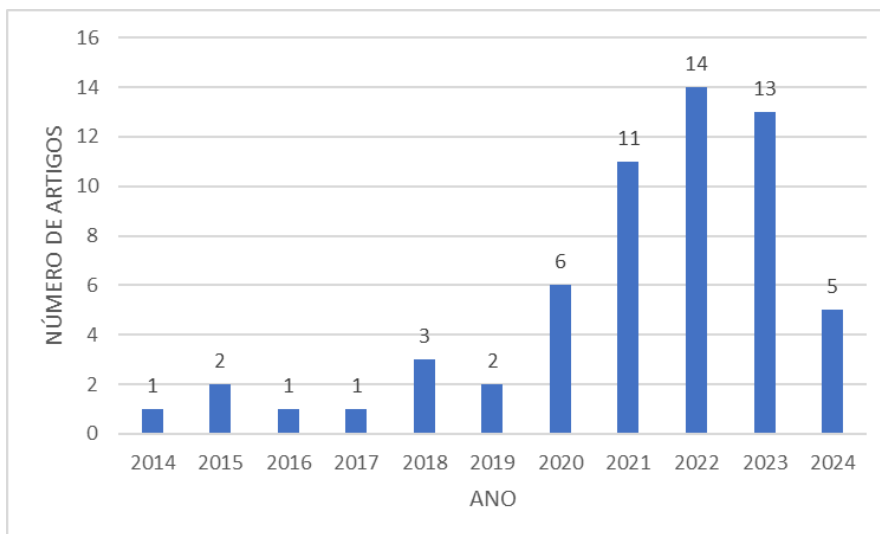
A priori foram estabelecidas palavras-chave para direcionar os resultados e foram realizadas três pesquisas, no espaço temporal de 2014 a 2024. A primeira pesquisa foi associada ao tema “Coffee grounds”, a segunda busca foi realizada com as palavras-chave “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue” e a terceira pesquisa com as palavras-chave “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue, reuse, regeneration”.

Figura 1 - Artigos publicados com a palavra-chave “Coffee grounds”.



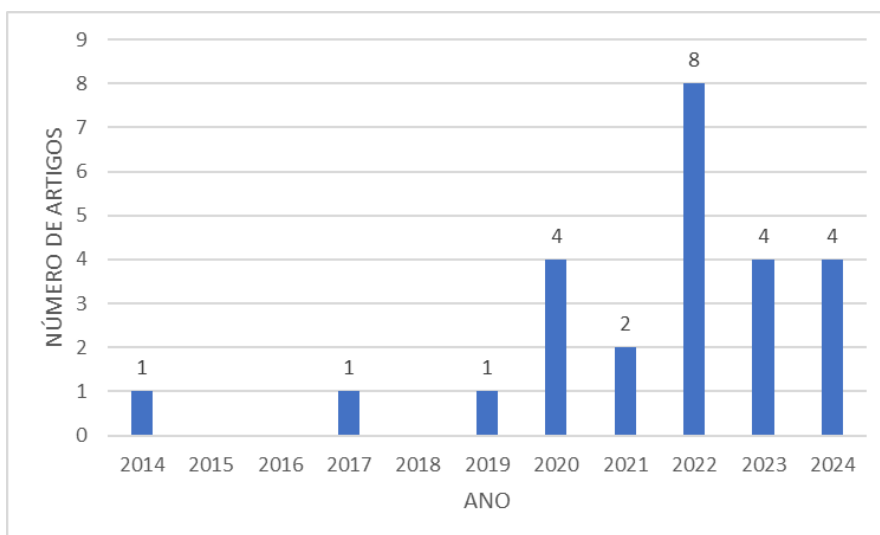
Fonte: Autor, 2024.

Figura 2 - Artigos publicados com as palavras-chaves: “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue”.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 3 - Artigos publicados com as palavras-chaves: “Coffee grounds, adsorption, heat treatment, methylene blue, reuse, regeneration”.



Fonte: Autor, 2024.

O café é uma das bebidas mais populares do mundo e um dos ingredientes mais utilizados na vida humana diária. Sendo o Brasil o maior produtor de café do mundo, assim, tendo muita importância sua produção para a economia brasileira.

A borra do café (BC) refere-se ao material residual gerado após o preparo dessa bebida, e por ter alguns compostos orgânicos, seu descarte é prejudicial ao meio ambiente. Devido ao grande volume desse resíduo é importante encontrar soluções para utilizá-los, e podem ser utilizados como adsorventes no processo de remoção de corantes têxteis de efluentes. Além de ser um material de baixo custo como adsorventes, obtêm benefícios ecológicos e econômicos.

O presente trabalho de pesquisa, atraído pela elevada geração do resíduo, como também preocupado com a destinação inadequada da borra de café (BC), propõe modificar termicamente este resíduo, com o objetivo de melhorar suas propriedades, e determinar a viabilidade da utilização do bioadsorvente na adsorção do azul de metileno, utilizando um sistema batelada, por tanto, dando o emprego adequado para melhor reaproveitamento e reuso desse resíduo.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Este trabalho consiste em obter bioadsorventes a partir da borra do café para a remoção do corante azul de metileno por meio da adsorção em sistema batelada.

2.2. ESPECÍFICOS

- Produzir bioadsorventes a partir do tratamento térmico (600 °C) da borra de café.
- Investigar as modificações térmicas na borra do café antes e após o tratamento térmico, por Difração de raios X, Ponto de Carga Zero (PCZ), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Análise termogravimétrica (TG) e Distribuição de tamanho de partícula e distribuição de partículas.
- Examinar a influência do pH utilizando o corante azul de metileno em sistema batelada.
- Realizar um estudo cinético dos bioadsorventes e ajustar modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.
- Realizar um estudo de isotermas e ajustar aos dados experimentais das isotermas obtidas aos modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson).
- Reuso da borra de café pós adsorção para remoção do corante azul de metileno para um segundo ciclo de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLUIÇÃO E INDÚSTRIA TÊXTIL

Atualmente, uma das questões mais preocupantes em todo o mundo é a falta de acesso adequado à água potável e ao saneamento. A situação relacionada à água tende a se agravar nas próximas décadas, com a escassez hídrica se tornando um problema global, mesmo em áreas que atualmente têm recursos hídricos consideráveis. Abordar esses desafios requer um extenso trabalho de pesquisa para encontrar novos métodos eficientes de purificação da água, que sejam mais econômicos e consumam menos energia, ao mesmo tempo em que reduzem o uso de substâncias químicas e o impacto ambiental (Dickhout *et al.*, 2017).

Devido à sua importância vital para o progresso socioeconômico, a manutenção da vida humana e a preservação do ambiente, é crucial assegurar a sustentabilidade dos recursos hídricos. Contudo, o aumento da população, a expansão urbana, a contaminação da água e o desenvolvimento não sustentável representam pressões crescentes sobre esses recursos em escala global, e essas pressões são agravadas pelas mudanças climáticas (Katheresan *et al.*, 2018).

O acesso aos serviços de água e saneamento (WSS) é essencial para garantir a vida, a dignidade humana, a saúde pública e a coesão econômica e social. A ONU considera esses serviços como um direito humano fundamental, porém muitos países ainda não conseguiram alcançar essa meta (Cetrulo *et al.*, 2020).

A indústria têxtil ocupa o terceiro lugar entre os setores que mais consomem água doce no mundo. As atividades de fabricação têxtil, como tingimento, acabamento, lavagem e branqueamento, são totalmente dependentes da água. Essas etapas adicionam impurezas à água (que são adicionados para fazer o fio e a tecelagem processos mais fáceis). Como a demanda por produtos têxteis diversificados aumentou, a quantidade e variedade de efluentes poluídos acabam aumentando também. Esses efluentes são caracterizados por uma alta demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), bem como por sua persistência em água - característica atribuída a sua complexa estrutura aromática e origem sintética (Gaviria-Arroyave *et al.*, 2018).

A quantidade de água utilizada varia conforme o tipo de fibras, maquinário e outras operações relacionadas ao processo que requerem água. Estimativas indicam que cerca de 28,0 milhões de toneladas de tecidos são tingidos anualmente na indústria têxtil, o que

consome mais de 5,0 bilhões de metros cúbicos de água doce (Hossain, 2017).

Conforme apontado por Rondon *et al.*,(2015) e Ambika & Scirilekh (2021), aproximadamente 20% da poluição das águas industriais é atribuída à indústria têxtil, principalmente devido aos elevados volumes de efluentes gerados, o que a torna uma das principais fontes de poluição hídrica.

Segundo o autor Saufi *et al.*,(2020), os corantes utilizados na indústria têxtil compreendem cerca de dois terços do mercado de corantes, desempenhando um papel significativo na indústria química e têxtil. A produção de corantes sintéticos ultrapassa 700.000 toneladas, com mais de 100.000 corantes disponíveis para uso comercial em todo o mundo.

Devido a meta de exportação de RMG (mercado de roupas prontas para exportação) de 50 bilhões e 66,25 bilhões de dólares até o ano de 2021 e 2030 respectivamente, a demanda de água nas indústrias têxteis vem aumentando aos longos dos anos. Existe uma projeção de que o objetivo de exportação irá dar origem a uma demanda diária de água de mais 6,75 milhões de m³ até 2030 (Haque *et al.*, 2021).

Segundo Haque *et al.*, (2021), as indústrias têxteis são um dos setores dominantes responsáveis pela exploração dos recursos hídricos subterrâneos no mundo. O aumento da manufatura e outras operações relacionadas ao processo têm impactos diretos na saúde humana e nos recursos ambientais que requerem uma solução eficiente e econômica por meios modernos e práticos.

Uma empresa de inteligência de mercado divulgou um relatório em 2019, intitulado 'Mercado de pigmentos e corantes sintéticos por segmentos' que relatou que no ano de 2018, o mercado global de tintas e pigmentos sintéticos se estendeu a um valor de US \$ 52,0 bilhões, que aumentaram 1,4 % no CAGR desde 2014 e esta taxa de crescimento continuará a aumentar até 2022. Outra informação relevante é as empresas que compõem o maior mercado de tintas e pigmentos sintéticos estão na região Ásia-Pacífico, que abrange 41,9 % do mercado global. Esta lista é seguida pela América do Norte e América do Sul e outras regiões (Samsami *et al.*, 2020).

Devido ao aumento da demanda de água, as águas residuais provenientes das indústrias devem ser reutilizadas e não descartadas, sendo dessa forma, um novo recurso hídrico (Sahinkaya, 2020).

3.2. CORANTES

Os pigmentos exercem uma função de destaque na sociedade contemporânea, sendo amplamente empregados tanto em âmbitos residenciais quanto industriais. Desde a introdução dos pigmentos artificiais em 1856, uma ampla gama de variedades está disponível, com mais de 8.000 tipos distintos sendo fabricados e utilizados para propósitos específicos. Esses pigmentos podem apresentar solubilidade ou insolubilidade em água (Peixoto *et al.*, 2013).

Os pigmentos sintéticos desempenham diversas funções na indústria, sendo amplamente utilizados, em particular, nas fábricas têxteis. Mais de 100.000 tipos distintos de pigmentos estão disponíveis comercialmente, com uma produção anual global estimada em 700.000 toneladas (Clark, 2011; Pavithra *et al.*, 2019).

As indústrias têxtil, de tingimento, de papel e celulose, de curtume e de tintas são as principais consumidoras de pigmentos. Contudo, os efluentes gerados por essas indústrias, bem como pelas fábricas de pigmentos, frequentemente contêm quantidades consideráveis de pigmentos, o que os torna uma forma de poluição. Isso ocorre por dois motivos: os pigmentos conferem coloração à água, tornando-a esteticamente desagradável, e os sólidos em suspensão presentes nos efluentes podem turvar a água e, em alguns casos, gerar lodo. A presença desses sólidos em suspensão pode obstruir corpos d'água, encher represas e prejudicar a vida aquática de diversas maneiras (Penha *et al.*, 2021).

3.2.1. Classificação dos corantes

De acordo com (Tanaka *et al.*, 2000), diversos tipos de corantes são empregados nas indústrias, mas parte significativa desses corantes é perdida durante o processo, o que resulta em problemas ambientais. Os corantes são particularmente problemáticos nos efluentes têxteis devido à sua difícil remoção, alta solubilidade e baixa capacidade de biodegradação, conforme indicado por (Lee *et al.*, 1999). Globalmente, mais de 0,7 milhão de toneladas de corantes sintéticos orgânicos são fabricadas anualmente, com mais de 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos sendo aplicados em diversas indústrias. Estudos recentes sugerem que cerca de 12% dos corantes sintéticos produzidos anualmente são perdidos durante as operações de fabricação e processamento, contribuindo significativamente para a expansão contínua dos níveis de poluição, conforme observado por (Zheng *et al.*; Peralta-Zamora *et al.*, 1999).

Os corantes representam moléculas orgânicas altamente complexas e são notoriamente desafiadores em termos de degradação biológica (Muhammad *et al.*, 2022). Até meados do século XIX, a utilização de corantes se restringia principalmente aos corantes naturais, cujos nomes frequentemente refletiam a planta ou animal de origem, como observado por Araújo & Castro (1987). Segundo esses autores, as propriedades tintoriais das fibras têxteis são classificadas da seguinte forma:

- **Fibras Naturais:** originadas diretamente da natureza, como algodão, linho e lã, entre outras;
- **Fibras Artificiais:** resultantes de modificações químicas em fibras naturais, como viscose e acetato;
- **Fibras Sintéticas:** obtidas por meio de processos químicos a partir da nafta do petróleo, incluindo poliamidas, poliéster, acrílicas, entre outras.

A fixação dos corantes às fibras têxteis ocorre através de quatro tipos fundamentais de interações: ligações iônicas, que resultam da atração entre cargas positivas e negativas nos grupos amino e carboxilatos da fibra e do corante, respectivamente; interações de Van der Waals, que surgem da proximidade entre os orbitais π do corante e as moléculas da fibra, estabelecendo uma ligação por afinidade; ligações de hidrogênio, que ocorrem entre átomos de hidrogênio no corante e pares de elétrons livres em átomos doadores na estrutura da fibra; e ligações covalentes, formadas entre a molécula do corante, que possui um grupo reativo, e o resíduo nucleofílico na fibra. A escolha dos corantes varia de acordo com o tipo de fibra utilizada, e os principais grupos de corantes são mencionados por Guarani & Zanoni (2000). Levando em conta o tipo de fibra, os principais grupos de corantes são mostrados a seguir na Tabela 1:

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

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

Fonte: Adaptado de Zollinger, 2003.

3.3. TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE CORANTES

A pesquisa de métodos novos e eficazes para tratar efluentes, visando reduzir ou eliminar sua toxicidade, tem sido objeto de estudo em todo o mundo. Estudiosos indicam que os métodos mais comuns para tratar efluentes industriais incluem processos físicos e/ou químicos, tais como oxidação, troca iônica, adsorção, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos, fotoquímicos, neutralização e precipitação química (Kunz; Peralta-Zamora, 2002).

A adsorção consiste na transferência de um componente de um fluido para a superfície de um sólido (Foust *et al.*, 1982). Para concluir a separação, o componente adsorvido precisa ser removido do sólido. O fluido pode ser um gás ou um líquido. Quando vários componentes são adsorvidos em diferentes graus, muitas vezes é possível separá-los em estados relativamente puros (Gomide, 1988; Geankoplis, 1998).

Entre as vantagens da adsorção sobre outras técnicas de separação estão o baixo consumo de energia, a capacidade de separar misturas azeotrópicas e a dispensa de outros componentes auxiliares na separação (Fogler, 2002). Além disso, a demanda por tecnologias economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento e a adoção da adsorção como método amplamente utilizado no tratamento de efluentes (Basta; Ondrey; Moore, 1994).

3.4. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno que descreve a capacidade de certos sólidos de atrair moléculas presentes em fluidos, sejam eles líquidos ou gasosos, para suas superfícies de forma espontânea. Isso acontece devido a desequilíbrios nas forças na superfície do sólido, que atraem essas moléculas do fluido por um período finito, potencialmente separando os elementos presentes. O material adsorvido é chamado de adsorvato, e a remoção das moléculas da superfície é conhecida como dessorção (Khraisheh; Al-Degs, 2020).

Diversas interações estão envolvidas na superfície adsorvente, incluindo forças de Van der Waals, dipolares e eletrostáticas. A capacidade de agregação das moléculas na superfície sólida depende de fatores como porosidade, área superficial, volume e grupos funcionais presentes, que influenciam na taxa de adsorção e na transferência de massa. Além desses, a polaridade, solubilidade, acidez, basicidade, temperatura e pH também podem afetar o processo de adsorção, sendo relevantes nos estudos realizados (Gadd;

White 1993; Ruthven, 1984).

3.4.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção refere-se à quantidade de massa transferida de um ou mais componentes da fase fluida para a partícula do adsorvente em relação ao tempo (Nascimento *et al.*, 2014). Este parâmetro ajuda a determinar o tempo mínimo necessário para alcançar o equilíbrio (Ho; Mckay, 1999).

Diversas condições experimentais, como temperatura, pH, força iônica do meio, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros do adsorvente, podem influenciar a velocidade de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014).

O estudo da cinética permite compreender os mecanismos de adsorção e dessorção envolvidos nos processos. Vários modelos matemáticos foram propostos para explicar a cinética de adsorção, com destaque para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Sharma; Bansal, 2020).

3.4.1.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem, desenvolvida por Lagergren em 1898, é comumente empregada para descrever a cinética de adsorção de um soluto pelo material adsorvente em fase líquida. Esta equação se fundamenta na resistência à transferência de massa que ocorre principalmente no sólido (Malik *et al.*, 2010). A taxa de remoção para este modelo é expressa pela Equação 1:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 * (q_e - q(t)) \quad (1)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

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

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

De acordo com (Aksu, 2005), o modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren não é aplicável durante todo o intervalo de tempo de contato; é adequado apenas para os primeiros 20 a 30 minutos do processo de interação. Durante esse período, a concentração

dos sítios totais de adsorção no material adsorvente é significativamente maior do que a concentração do adsorvato adsorvido.

3.4.1.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Segundo Ho & McKay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem é fundamentado na capacidade adsorvativa do material adsorvente e descreve os processos nos quais a fase de quimissorção desempenha um papel crucial na velocidade do processo (Crini; Badot, 2008). A representação deste modelo é expressa pela Equação 2:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 * (q_e - q(t))^2 \quad (2)$$

Onde:

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

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

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

Este modelo considera as mesmas condições iniciais mencionadas no modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto, sua aplicabilidade não está limitada e pode ser utilizada em toda a faixa de tempo de contato (Li *et al.*, 2021).

3.4.2. Isotermas de adsorção

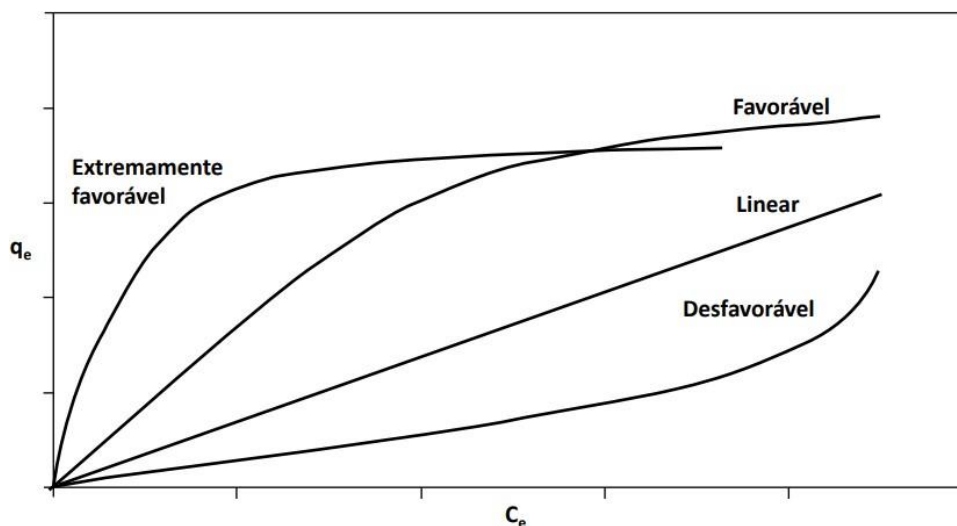
Por meio das investigações de equilíbrio do processo, as isotermas de adsorção são estabelecidas e oferecem uma ferramenta crucial para avaliar a eficácia de diferentes adsorventes na adsorção da molécula de soluto em questão (Dabrowski, 2001). Em essência, a isoterma de adsorção descreve a relação de equilíbrio, em uma temperatura específica, entre a concentração de um soluto na fase líquida e sua concentração na fase adsorvida (Bortoluz *et al.*, 2022).

A análise quantitativa da adsorção através dessas isotermas revela a quantidade de soluto adsorvido por unidade de área de superfície do adsorvente em relação à concentração de equilíbrio do soluto (Gao *et al.*, 2021). Além disso, o estudo das isotermas permite determinar a quantidade máxima de impurezas que podem ser adsorvidas e, com base nessa avaliação, decidir de maneira eficiente sobre o uso de um adsorvente específico para remover contaminantes durante o processo de tratamento dos

efluentes em questão (RoostaeI; Tezel, 2004).

De acordo com Nascimento *et al.*, (2014), após a adaptação dos modelos, existem três possíveis representações gráficas: favorável, desfavorável ou linear. Como pode ser visto na Figura 1.

Figura 4 - Formas de apresentação gráfica das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014.

A Tabela 2 apresenta as equações dos modelos matemáticos utilizados neste trabalho em suas formas não-lineares.

Tabela 2 - Modelos matemáticos das isotermas de adsorção.

Isotermas	Modelo
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f (C_e)^{\frac{1}{n}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_t C_e)$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$

Fonte: Autor, 2024.

3.5. MATERIAIS ADSORVENTES

Nos processos de adsorção, são empregados sólidos adsorventes com uma estrutura porosa complexa, apresentando uma variedade de formatos e tamanhos de poros. A justificativa para essa escolha reside na ampla área superficial desses materiais, onde partículas maiores encontram maior resistência à difusão dentro dos poros, tornando-as menos eficazes. Portanto, preferem-se aquelas de menor granulometria. Isso se deve à relação entre o tamanho das moléculas adsorvidas e o sólido adsorvente, uma vez que as moléculas sorvidas são aquelas que possuem um diâmetro menor que o dos poros (Ruthven, 1984; Foo; Hameed, 2010; Chen, 2021).

O início do desenvolvimento de um processo de adsorção envolve a busca por um adsorvente apropriado, com preferência por tecnologias que reduzam os custos e demonstrem alta eficiência operacional. Tais sólidos podem ser descartados após o uso inicial ou passar por processos de regeneração para reutilização (Dabrowski, 2001; Yaghmaeian, Moussavi; Alahabadi, 2014). Na escolha dos adsorventes, é crucial considerar características como alta seletividade, grande área superficial e capacidade de adsorção, além de habilidade para regeneração, longa vida útil e custos acessíveis (Azmi *et al.*, 2020).

3.5.1. Borra de café como adsorvente

O Brasil é conhecido por ser um dos principais produtores de subprodutos agroindustriais, porém também é um dos países que mais desperdiçam esses subprodutos, descartando-os sem aproveitamento. Diante disso, surge a oportunidade de reutilizar esses subprodutos para tratar os resíduos despejados no meio ambiente e para diversas outras finalidades. Além disso, diversos estudos estão em andamento para explorar o uso de resíduos orgânicos em processos de adsorção, pois eles podem servir como alternativas de baixo custo para esses processos (Bortoluzzi; Petrolli, 2021).

Devido à sua posição como um dos principais produtores e exportadores de café globalmente, o Brasil possui uma economia robusta baseada na produção de café. De acordo com a (Conab, 2023), a atividade cafeeira configura-se como um dos principais motores da atividade econômica do Brasil, sendo atualmente o líder mundial de produção e exportação do grão. Estima-se que no ano de 2023 a produção cafeeira do Brasil atinja 54.742,9 mil de sacas de café beneficiado, 7,5% acima do volume do ano anterior.

No entanto, o aumento da produção tem gerado consequências ambientais,

incluindo a geração de grandes quantidades de resíduos sólidos. Entre esses resíduos, destaca-se a borra de café, que é o subproduto mais comum e abundante. Para cada tonelada de café produzida, aproximadamente 480 kg de borra são gerados. Essa borra pode ser aproveitada para gerar energia em caldeiras industriais. Devido à sua disponibilidade em grande quantidade, a borra de café tem sido estudada como um excelente adsorvente em diversos processos de tratamento de efluentes industriais. Após um tratamento adequado, tem demonstrado resultados satisfatórios, além de ter um baixo custo (Oliveira, 2022).

3.6. REUTILIZAÇÃO DA BORRA DE CAFÉ PARA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

O cristal violeta e o azul de metileno são corantes catiônicos com inúmeras aplicações nas ciências médicas, biologia, química e indústrias de tingimento, e são altamente venenosos. O azul de metileno é amplamente utilizado como tingimento de papel manchado, material de seda, bambu, cânhamo e coloração de madeira, além de usar um agente químico em empresas de tingimento e impressão. O azul de metileno também é um corante orgânico essencial amplamente utilizado em pesticidas, tingimento de tecidos, revestimento para papel e impressão. Devido ao seu anel aromático, este corante é particularmente venenoso, portanto, antes de ser descarregado, o mesmo deve ser removido das águas residuais (Deivasigamani *et al.*, 2023).

Diferentes métodos são usados para remoção de corante de uma solução aquosa, como coagulação, separação por membrana, oxidação química, processo eletroquímico e técnicas de adsorção. No entanto, os autores (Samuel *et al.*, 2020) identificaram o processo de adsorção usando carvão ativado e biocarvão como um adsorvente promissor e com baixo custo e que tem a função de eliminar cores de águas residuais industriais.

A adsorção ainda continua sendo financeiramente viável para o tratamento de águas residuais (Pietrzyk *et al.*, 2023). Biorresíduos contendo celulose, lignina e hemiceluloses possuem ótima estrutura e características físicas para adsorção de cor, e geralmente requerem processos de baixo custo para serem convertidos em materiais úteis (Pietrzyk *et al.*, 2023).

Alguns dos sorventes normais foram produzidos a partir da casca de arroz (Chowdhury *et al.*, 2013), casca de mamona (Silva *et al.*, 2017) e casca de coco (Nascimento *et al.*, 2022). A borra do café é classificada como subproduto agrícola. A

utilização de adsorventes de baixo custo oriundos de resíduos agrícolas é atraente, pois reduz os gastos com descarte de resíduos agrícolas (Deivasigamani *et al.*, 2023).

Em soluções aquosas, os resíduos de café têm sido utilizados como adsorvente para remover compostos naturais e inorgânicos. Modificações químicas no material podem melhorar suas propriedades de troca iônica e facilitar a adsorção de metais (Abdulhameed *et al.*, 2021; Jawad, 2018; Uddin *et al.*, 2022). Com o objetivo de aumentar a eficiência dos bioadsorventes no processo de adsorção de corantes em condições aquáticas, algumas modificações químicas, por exemplo tratamento ácido ou térmico, foram recentemente propostos para melhorar a sua capacidade de adsorção (Pietrzyk *et al.*, 2023).

Recentemente estudos mostram que o uso de resíduos urbanos como borra de café aumentou extensivamente em inúmeras aplicações devido à sua composição de celulose e lignina e teores significativos de álcool, aldeído, grupos fenólicos, carboxílicos e outros grupos funcionais, que são favoráveis em adsorver moléculas de corante em solução (Deivasigamani *et al.*, 2023).

3.7. REUSO DA BORRA DO CAFÉ

A utilização da borra de café como adsorvente para a remoção de corantes, como o azul de metileno, tem sido objeto de interesse crescente na área de tratamento de efluentes (Silva *et al.*, 2020). Estudos recentes têm destacado não apenas a eficácia da borra de café na adsorção desses corantes, mas também seu potencial de reutilização para múltiplos ciclos de adsorção (Santos *et al.*, 2019). Pesquisas demonstraram que, mesmo após o processo de adsorção do corante azul de metileno, a borra de café pode ser regenerada e reaproveitada para adsorver novas quantidades do corante, apresentando capacidade de adsorção significativa em ciclos subsequentes (Ferreira *et al.*, 2021).

A reutilização da borra de café pós adsorção do corante azul de metileno para uma nova adsorção de corante representa uma abordagem promissora do ponto de vista econômico e ambiental (Almeida *et al.*, 2018). Ao permitir a reciclagem desse resíduo orgânico para uma aplicação útil, não apenas se reduz o desperdício, mas também se diminui a necessidade de utilização de adsorventes sintéticos, muitas vezes mais custosos e menos sustentáveis (Rodrigues; Oliveira, 2022). Além disso, a capacidade de reuso da borra de café pode contribuir para a redução do impacto ambiental associado à disposição inadequada de resíduos orgânicos, promovendo práticas mais sustentáveis de gestão de resíduos (Pereira *et al.*, 2019).

Entretanto, é essencial destacar a importância de estudos mais aprofundados para otimizar os processos de regeneração e reutilização da borra de café pós adsorção do corante azul de metileno (Martins; Lima, 2020). Parâmetros como métodos de regeneração, condições de armazenamento e estabilidade da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos de reuso precisam ser investigados para garantir a eficiência e viabilidade dessa abordagem em escala industrial (Sousa *et al.*, 2021). Esses estudos são fundamentais para promover a aplicação prática e sustentável da borra de café como um adsorvente de corantes em processos de tratamento de efluentes.

4. MONITORAMENTO TECNOLÓGICO

O monitoramento tecnológico foi empregado com o objetivo de mapear patentes que envolvam borra de café. As buscas foram realizadas empregando palavras-chave e/ou classificação internacional de patentes (International Patent Classification – IPC) como entrada para a ferramenta Questel Orbit®. Inicialmente, buscou-se como palavras-chave: “Coffee grounds”, “Adsorption”, “Methylene blue”, nos campos título, resumo e reivindicações, de forma a obter o maior número possível de documentos de 2004 a 2024. A análise dos documentos de patentes foi realizada com o intuito de extrair informações em três níveis diferentes: Macro, Meso e Micro.

A análise do nível Macro consiste em extrair as informações dos documentos de acordo com a série histórica de depósitos/publicações, a distribuição por países, por universidades, centros de pesquisa e empresas ligadas ao conhecimento científico e desenvolvimento da tecnologia, parcerias (internacionais e com empresas).

Na análise de nível Meso, os documentos são categorizados de acordo com os aspectos mais relevantes em torno do tema estudado, considerando a seguinte taxonomia:

- a) Processos e tecnologia: quando são identificados nos documentos etapas e tecnologias relacionadas ao tema;
- b) Matéria-prima: com a identificação das principais matérias-primas utilizadas no desenvolvimento da tecnologia estudada.
- c) Equipamento: com identificação dos principais equipamentos utilizados para desenvolvimento da tecnologia estudada.
- d) Análise de caracterização: com a identificação do interesse dos pesquisadores na caracterização do produto, avaliação de rendimentos e custos econômicos.

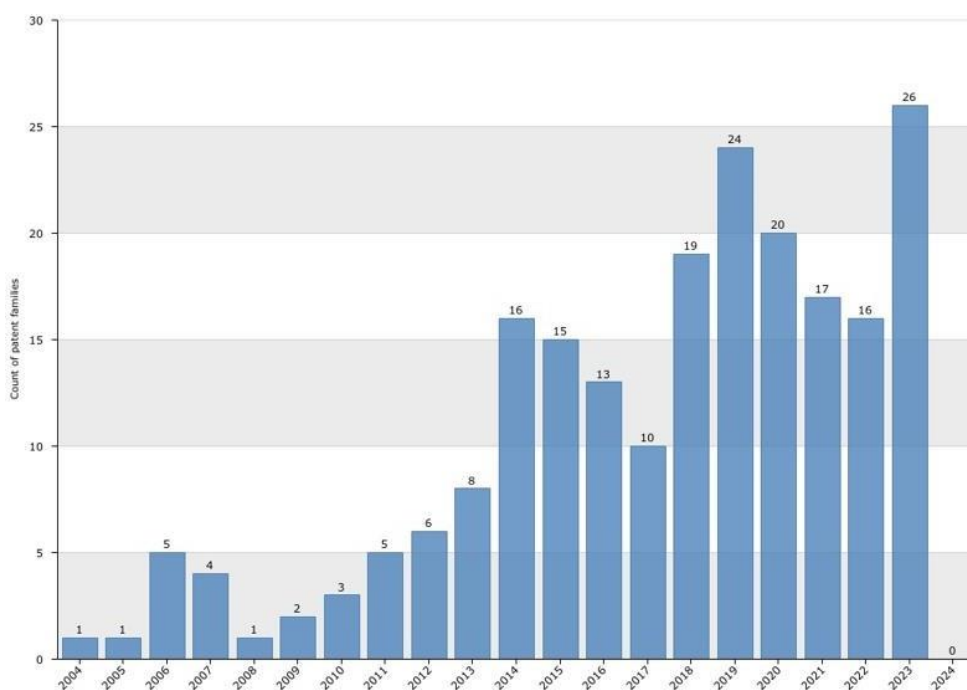
Por último, tem-se a análise de nível Micro na qual são identificadas as particularidades e detalhamentos de cada taxonomia da análise Meso. É importante

ressaltar que um mesmo documento pode estar incluído em mais de uma taxonomia.

Os estudos prospectivos tentam elucidar a natureza, o valor, a probabilidade e determinar o tempo de desenvolvimentos científicos e tecnológicos pertinentes. Assim como, devem estar estreitamente ligadas ao processo de formulação de políticas e estratégias das organizações, sejam elas privadas ou públicas. O procedimento metodológico consistiu em levantamento de dados da plataforma Questel Orbit®, que serviu de apoio para a extração de informações para este estudo.

Após a realização das buscas e leitura do conteúdo dos documentos de patentes, no espaço temporal de 2004 a 2024, selecionados a partir da metodologia aplicada, na Figura 5, pode-se observar a quantidade de patentes relacionada à utilização da borra de café para adsorção do azul de metileno em número de patentes por ano.

Figura 5 - Número de patentes no período de 2004 a 2024 conforme plataforma Questel Orbit®.

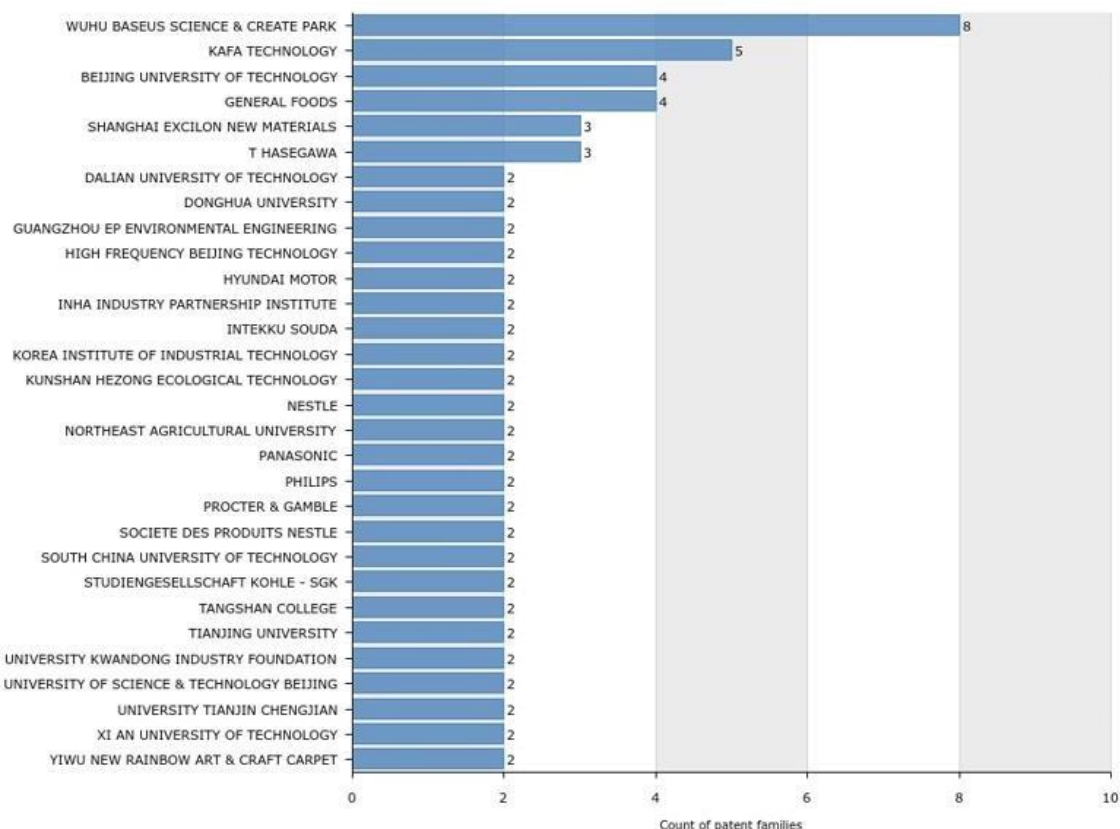


Fonte: Dados da pesquisa (2024)

Pode-se observar um aumento exponencial do número de patentes registradas. O máximo registrado do ano de 2023, este bem recente, explicita a atualidade do tema, em que 26 pedidos de patentes foram publicados. Este aumento pode estar correlacionado, principalmente, ao aumento na demanda do mercado por materiais de baixo custo para minimizar o custo do processo de adsorção, dentre os resíduos industriais.

Na Figura 6, demonstra-se os resultados relativos às instituições que desenvolvem tecnologias relacionadas adsorção e pode-se constatar que dentre as empresas citadas a Wuhu Baseus Science & Create Park destaca-se como a empresa que mais depositou patentes, um total de 8.

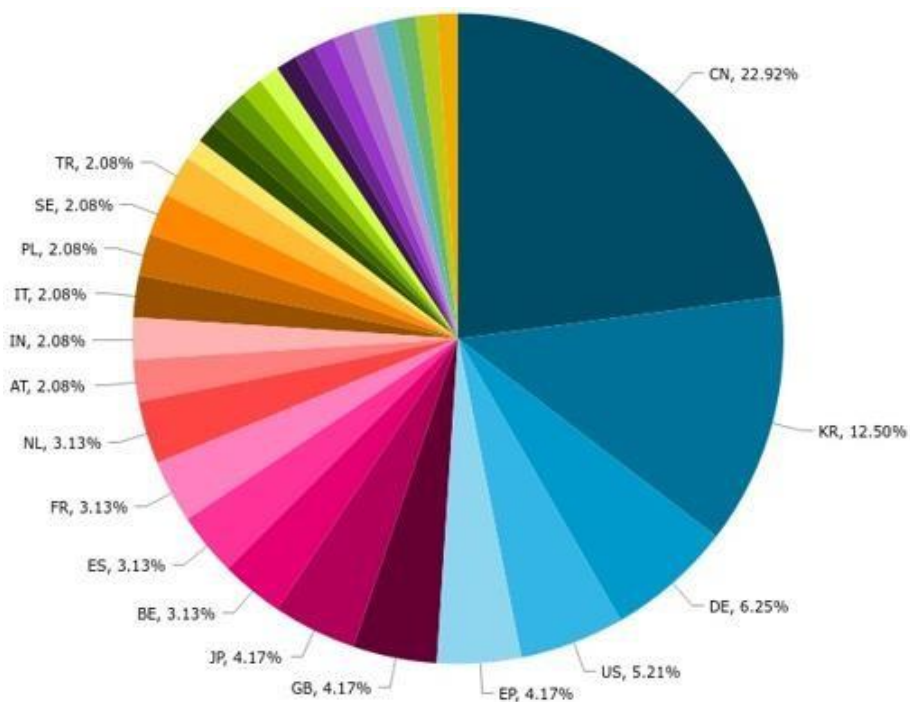
Figura 6 - Distribuição das patentes por instituição ou empresa conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da pesquisa (2024)

Em relação aos países de origem das instituições, destacam-se a China, República da Coreia, Alemanha, Estados Unidos e União Européia, que juntas somam mais 50 % do total de número de patentes. No Gráfico 6, os índices apresentam a expressividade da China e da República da Coreia nos consideráveis avanços no campo científico, especificamente na área de tratamento de efluentes com adsorção. Geralmente a relevância do entendimento e do conhecimento tecnológico particularmente para uma sociedade nos planos políticos, econômicos, culturais e sociais é inegável.

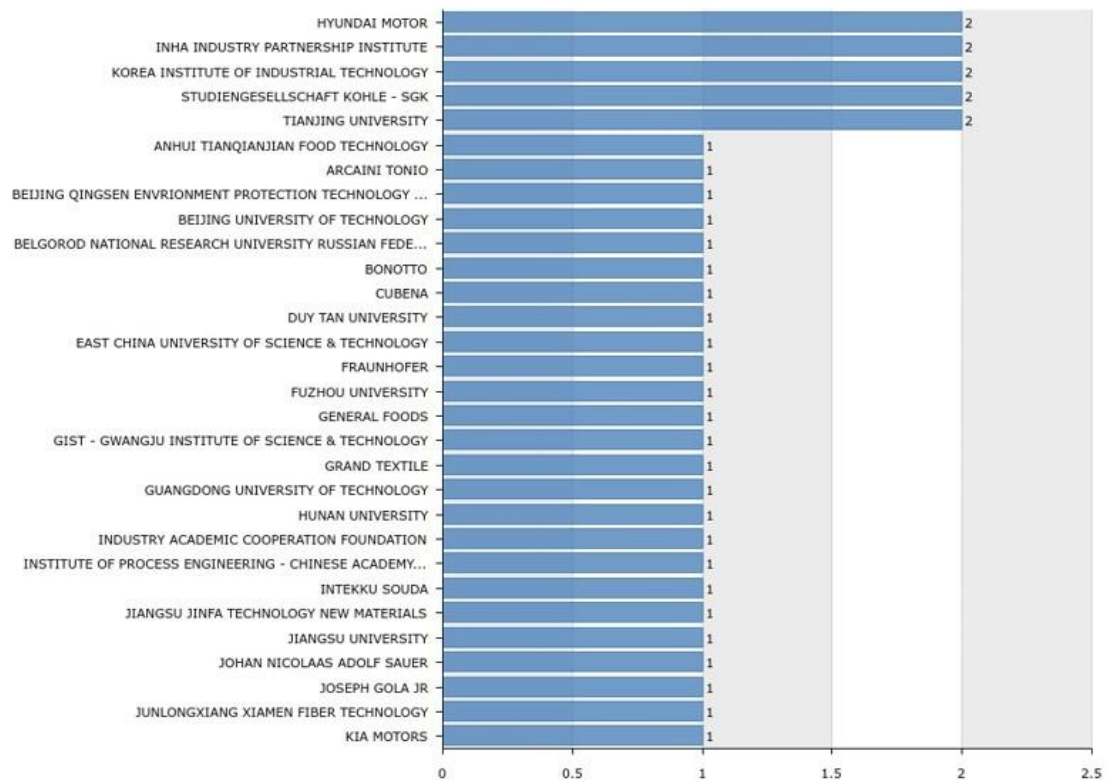
Figura 7 - Quantitativo da distribuição das patentes por país conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da pesquisa (2024)

Na Figura 8, demonstra-se os resultados relativos às empresas que desenvolvem tecnologias relacionadas a utilização da borra de café para adsorção de azul de metileno e pode-se constatar que dentre as empresas citadas a Hyundai Motor, Inha Industry e Korea Institute of Industrial Technology destacam-se como as empresas que mais depositaram patentes, foram 2 cada.

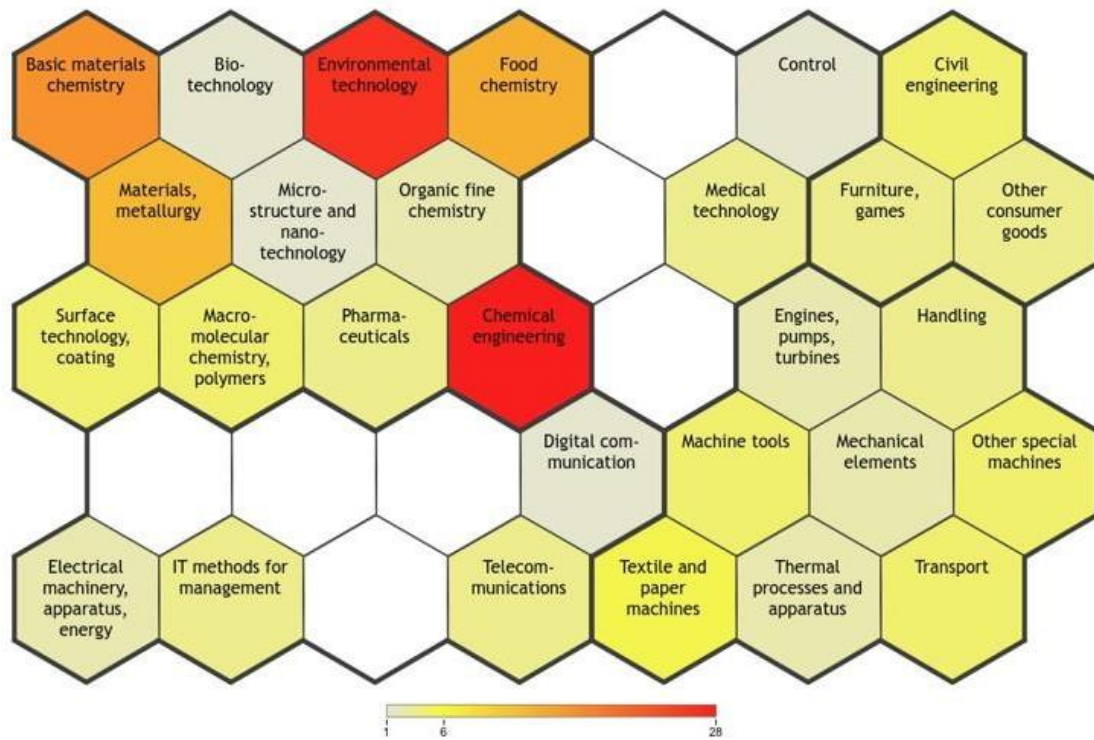
Figura 8 - Distribuição das patentes por empresa conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da pesquisa (2024)

Na Figura 9, pode-se verificar esquematicamente a concentração de patentes por área do conhecimento. Diversas áreas podem ser observadas na Figura 9 como tecnologia ambiental, engenharia química, metalurgia de materiais, química de materiais básicos, química alimentar, análise de materiais biológicos, química macromolecular de polímeros, microestrutura e nanotecnologia, química orgânica fina, medição, tecnologia médica, outros bens de consumo, motores, bombas e turbinas, engenharia civil, medição, outras máquinas especiais, semicondutores, máquinas textil e de papéis, processos e aparelhos térmicos. Com relação as cores, o losango com cor vermelha significa que existem mais patentes no tema em estudo e a medida que as intensidades das cores vão reduzindo, significa que existem menos patentes.

Figura 9 - Distribuição das patentes por domínio tecnológico conforme plataforma Questel Orbit®.



Fonte: Dados da pesquisa (2024)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades desenvolvidas relacionada a pesquisa foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais – LABNOV, da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Os reagentes, produtos e equipamentos utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho.

Equipamentos	Reagentes	Outros
Balança analítica – Marte AL500 C	Café – Nordeste	Água destilada
Espectrofotômetro – Shimadzu, UV – 1600 Pró-Análise	Corante azul de metileno –Synth	Papel de filtro (Melitta)
Estufa – Quimis	HCl (Ácido Clorídrico) – Dinâmica	Vidrarias
Mesa Agitadora – CERTOMAT	NaOH (Hidróxido de sódio) – Cinética	
Mufla, DRX, FTIR, TG-DTG		

Fonte: Autor, 2024.

5.1. ADSORVENTE

A matéria prima utilizada foi obtida do resíduo resultante da preparação da bebida do café da marca Nordeste, em uma cafeteira elétrica da marca ARNO. Através da filtração do pó de café com água destilada quente, a borra residual do café foi seca em estufa a 100 °C por 24 h. Após, esse período a borra seca foi colocada no forno mufla a 600 °C com uma rampa de aquecimento de 5 °C/minuto.

5.2. CORANTE

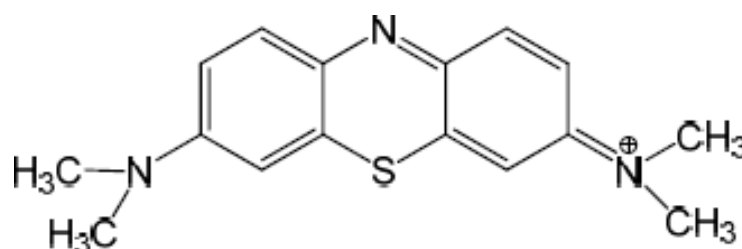
O corante utilizado foi o azul de metileno. Na Tabela 4 constam as características gerais do corante utilizado, bem como na Figura 10 a sua forma estrutural.

Tabela 4 - Características do corante azul de metileno.

Características do Corante	
Nome	Azul de Metileno
N° CAS	61-73-4
N° CI	52015
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Absorbância – λ máx.	664 nm
Massa Molecular (g.mol⁻¹)	319,86
Classe química	Catiônico
Solubilidade	Solúvel em água

Fonte: Autor, 2024.

Figura 10 - Representação estrutural do corante azul de metileno.



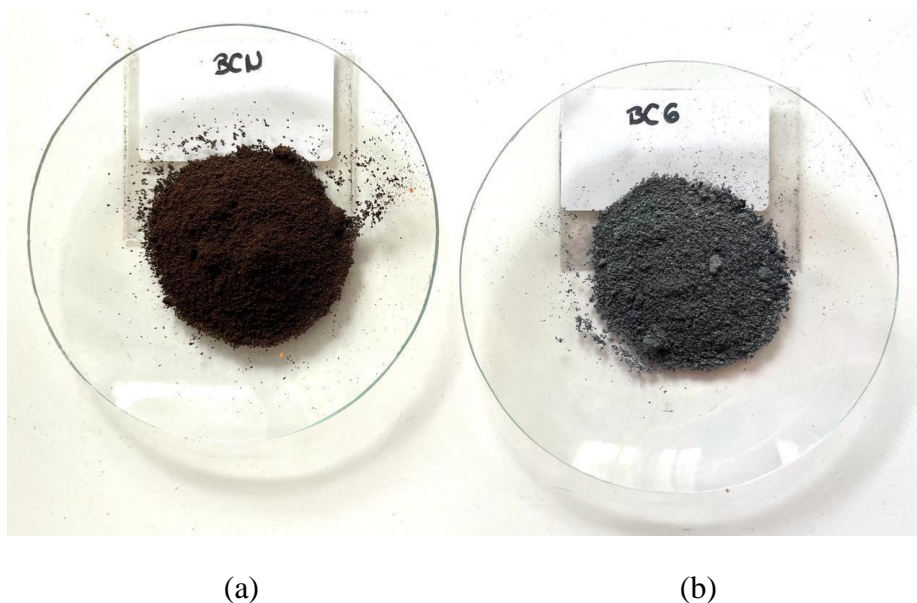
Fonte: Autor, 2024.

5.3. ATIVAÇÃO TÉRMICA

Após a filtração do café com água quente, o resíduo foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas com o objetivo de remover a umidade do material. Parte desse resíduo foi reservada e denominada BCN (borra de café seca a 100°C). A outra parte, já seca, foi submetida à ativação térmica em mufla a 600 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto (a mufla estava localizada em uma capela com exaustor). Essa amostra foi denominada BC6 (borra de café ativada a 600 °C), sendo a temperatura escolhida com base em estudos anteriores realizados no laboratório com temperaturas mais baixas (Nascimento, 2022). Ao término do processo, as amostras de borra de café seca a 100 °C e ativada termicamente foram submetidas a ensaios experimentais para avaliar a influência do pH, o comportamento cinético e as isotermas de adsorção, além de

serem caracterizadas. A Figura 11 mostra as imagens das amostras.

Figura 11 - Imagem da borra de café: *in natura* (a) e após tratamento térmica (b).

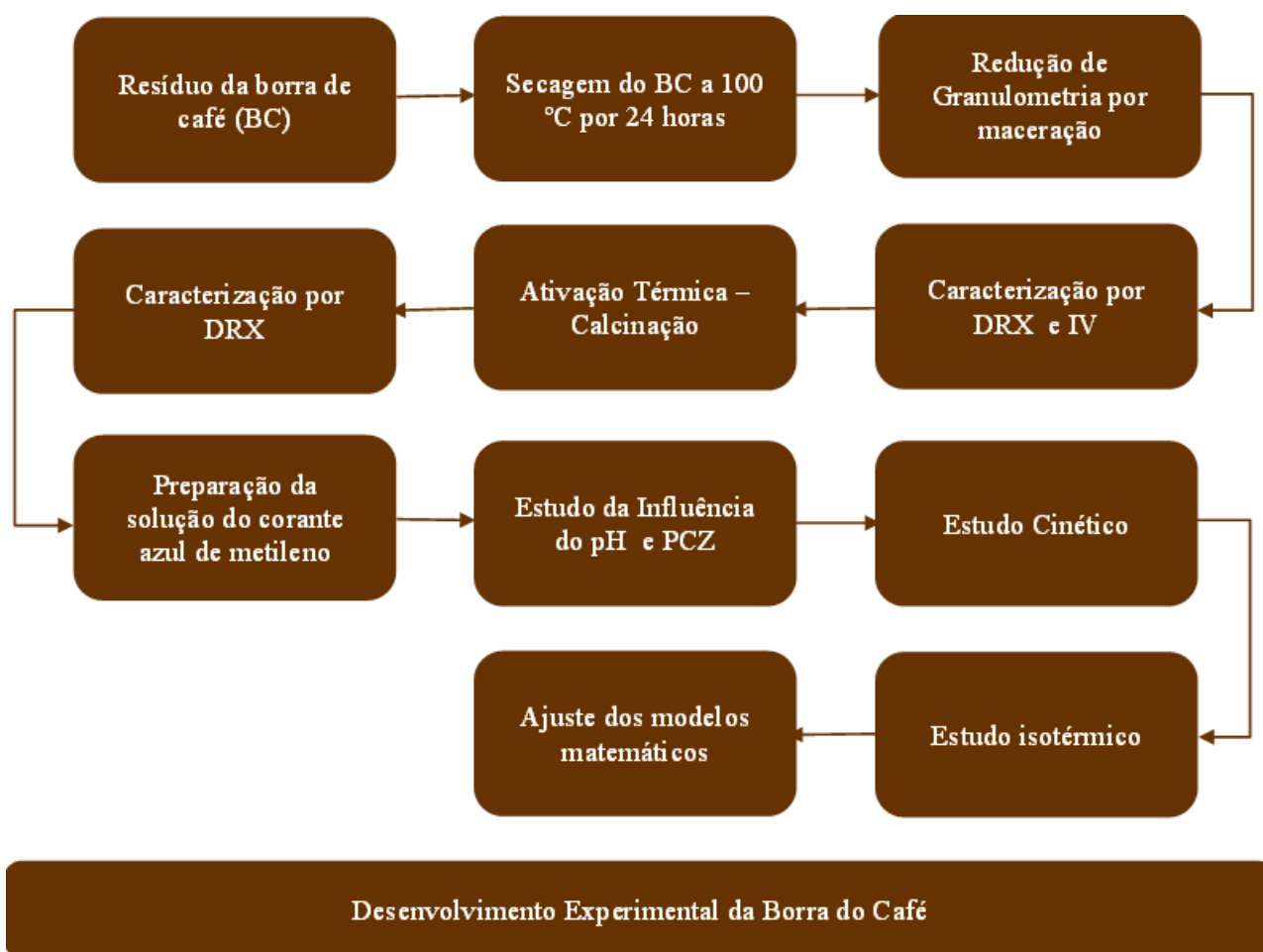


Fonte: Autor, 2024

5.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Foram realizadas as seguintes etapas: obtenção da borra de café, secagem, ativação térmica, maceração, estudo da influência do pH, caracterização do material, estudo cinético e ajuste dos modelos cinéticos (pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem), estudos das isotermas de equilíbrio para a borra do café em sistema batelada. Ajustou-se também os dados experimentais das isotermas obtidas aos modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson). A ordem dos estudos descritos acima podem ser ilustrados na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama da metodologia utilizada na pesquisa.



Fonte: Autor, 2024.

5.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

5.5.1. Análise granulométrica

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser envolve a dispersão de partículas em um fluido em movimento. Esse processo cria interrupções no fluxo do fluido, que são então captadas por um feixe de luz. Essas interrupções são utilizadas para determinar o tamanho das partículas (Härdtle; Dürr; Klaus, 2019).

A análise granulométrica da borra de café foi feita através do equipamento Battersize ST (Laser Particle Size Analyser), adicionou uma massa inicial de 0,01 g enquanto estava em agitação e com o ultrassom ligado. Após a identificação do equipamento a quantidade adicionada de massa, foi acrescentado a amostra até que a obscuridade chegasse em 10 % até a estabilização.

5.5.2. Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

A análise de TG (Termogravimetria) e DTG (Derivada de Termogravimetria) é uma ferramenta importante para avaliar as propriedades térmicas de materiais, incluindo a borra de café. Esta técnica permite estudar a perda de massa de um material em função da temperatura, fornecendo informações valiosas sobre sua estabilidade térmica, decomposição e combustão.

A técnica de Análise Termogravimétrica (TG) é um método experimental onde uma amostra de massa pré-determinada é aquecida em um ambiente controlado por meio de uma programação específica. Por meio de uma termobalança em atmosfera inerte de nitrogênio gasoso, a amostra é pesada e aquecida de forma simultânea e controlada, enquanto são capturados os dados. Esta termobalança é uma combinação de uma microbalança acoplada a um forno com sistema de programação de temperatura.

Deve-se destacar também que em alguns resultados de TG a degradação não é observada com tanta nitidez, onde ocorre a sobreposição de eventos, recorrendo assim, a utilização da derivada primeira da curva de TG, comumente conhecida como derivada termogravimétrica (DTG).

Para esta análise, a rampa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, variação de temperatura de 24 a 900 °C e com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min.

5.5.3. 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 pelos autores (Nethaji *et al.*, 2010). Neste método, 50 mL de solução de NaCl (0,01 M) 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 (sendo diluída a concentração conforme necessário), 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 ΔpH (pH final – pH inicial) versus o pH inicial. Na Figura 13 podemos observar o detalhamento do experimento descrito a cima.

Figura 13 - Diagrama do experimento de PCZ.



Fonte: Autor, 2024.

5.5.4. Difratometria de Raio X

Analisaram-se as amostras através do método do pó a temperatura ambiente 25 °C empregando-se um difratômetro de raios X com radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda equivalente a 1,54 Å, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 (2 θ) e tempo por passo de 1 s com velocidade de varredura de 2 ° (2 θ) /min, com ângulo 2 θ percorrido de 3° a 50°.

5.5.5. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Analisaram-se as amostras na faixa de varredura de 4500 cm^{-1} a 500 cm^{-1} em espectrômetro de infravermelho VERTEX 70 (Bruker), pelo método de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR), sob temperatura ambiente.

5.5.6. Estudos experimentais

Uma solução estoque de azul de metileno, com concentração de 1000 mg/L, foi preparada, conforme ilustrado na Figura 14. A partir dessa solução, foram realizadas diluições cujas absorbâncias foram medidas em um espectrofotômetro para gerar a curva de calibração. Posteriormente, a solução estoque foi diluída para uma concentração de 50 mg/L.

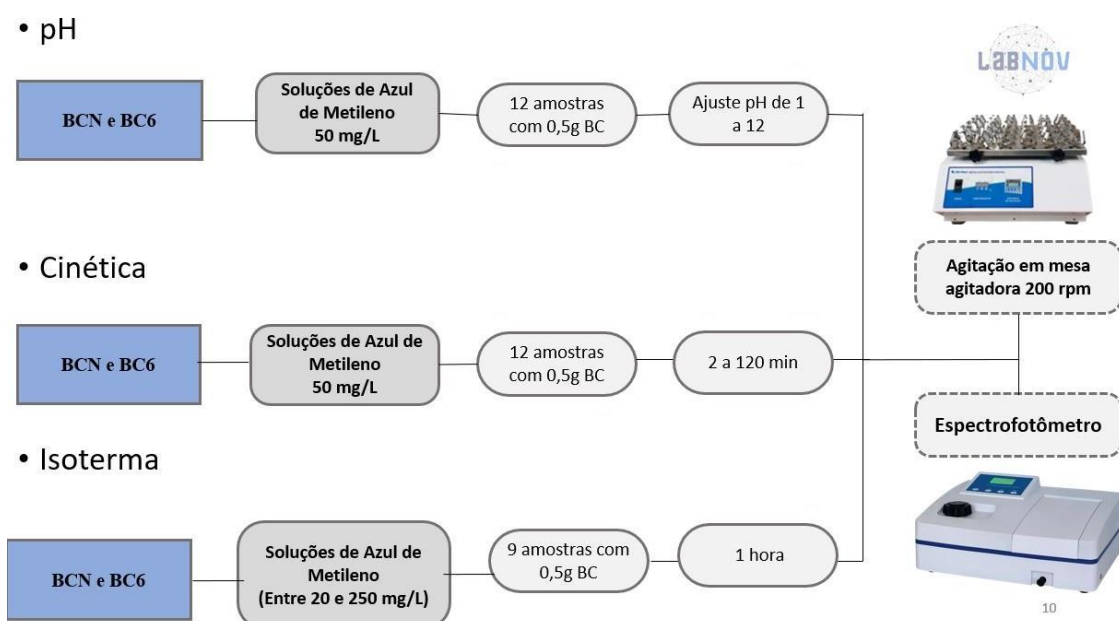
Figura 14 - Solução de azul de metileno com concentração de 50 mg/L.



Fonte: Autor, 2024.

A metodologia dos experimentos pode ser resumidamente descrita no diagrama da Figura 15.

Figura 15 - Diagrama dos experimentos descritos acima.



5.5.7. Influência do pH

Os estudos foram iniciados com a influência do pH. Para avaliar a porcentagem de remoção obtida para diferentes valores de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Em cada Erlenmeyer foram adicionados: 50 mL de solução do corante azul de metileno a 50 mg/L com pH corrigido, com uso de soluções de 3 M de ácido clorídrico e 1 M de hidróxido de sódio; e 0,5 g de bioadsorvente in natura e ativada termicamente a 600 °C (Borra de café). Após 2 horas de agitação a 200 rpm com uso de uma mesa agitadora, o material foi filtrado utilizando papel filtro e conduzido para um espectrofotômetro UV-Visível, obtendo dados referentes as concentrações finais do corante em cada ensaio.

De acordo com o autor (Von Sperling, 2014), a porcentagem de remoção e a capacidade de remoção de determinado poluente no tratamento são dadas pelas Equações 3 e 4:

$$\%Rem = \frac{(C_0 - C_f)}{C_f} * 100 \quad (3)$$

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C_f) \quad (4)$$

As Figuras 16 (a e b) mostram as fotos das soluções: a solução inicial de azul de metileno com concentração de 50 mg/L e os filtrados após a adsorção com os bioadsorventes.

Figura 16 - Imagem da solução inicial do azul de metileno e dos filtrados em função de diferentes valores de pH.



(a) Estudo do pH com a borra de café após secagem a 100 °C.



(b) Estudo do pH com a borra do café ativada termicamente a 600 °C.

Fonte: Autor, 2024.

5.5.8. Estudo cinético

Utilizando a mesma proporção de solução estoque e os bioadsorventes do estudo anterior, foram realizados testes cinéticos em mesa agitadora, com tempos de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 minutos. Após cada intervalo de tempo, o material foi analisado em um espectrofotômetro UV-VIS para obter as concentrações finais do corante em cada ensaio. Com esses dados, foi calculada a capacidade de remoção dos resíduos utilizando a equação 2, além de verificar o ajuste dos resultados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 6).

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_1 * (q_e - q_{(t)}) \quad (5)$$

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_2 * (q_e - q_{(t)})^2 \quad (6)$$

Em que:

k_1 – Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min).

k_2 – Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.min).

q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

$q_{(t)}$ – Quantidade adsorvida no instante t (mg/g).

Os dados obtidos após a experimentação foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com o auxílio do software OriginPro8.

A Figura 17 apresenta as imagens dos filtrados após o estudo cinético da amostra BCN.

Figura 17 - Imagens dos filtrados após o estudo cinético para a amostra BCN.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 18 apresenta as imagens dos filtrados após o estudo cinético da amostra BC6.

Figura 18 - Imagens dos filtrados após o estudo cinético para a amostra BC6.



Fonte: Autor, 2024.

5.5.9. Estudo de isotermas

A partir da solução estoque (1000 mg/L), foram realizadas diluições para obter concentrações de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 200 e 250 mg/L. Em seguida, os Erlenmeyers contendo as soluções diluídas e 0,5 g de bioadsorvente foram colocados na mesa agitadora por 1 hora.

Ao final dos estudos (cinéticos e isotermas), as amostras foram filtradas e os filtrados foram analisados por espectrofotometria UV-Vis para verificar a remoção do corante azul de metileno.

Os dados obtidos após os experimentos foram ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson com o auxílio do software OriginPro8.

Nas Figuras 19 e 20 estão apresentadas as imagens dos filtrados após os estudos das isotermas das amostras BCN e BC6.

Figura 19 - Filtrados após o estudo de isotermas para a amostra BCN.



Fonte: Autor, 2024

Figura 20 - Filtrados após o estudo de isoterma para a amostra BC6.



Fonte: Autor, 2024.

5.5.10. Estudo do Potencial de Reutilização da borra de café

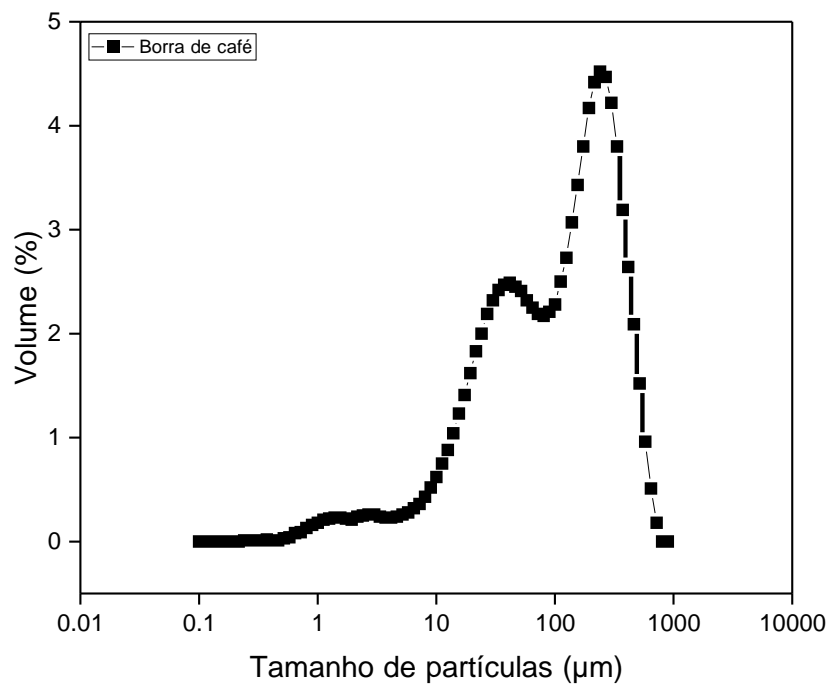
Com a finalidade de determinar a capacidade de adsorção com a reutilização da borra de café um ciclo sequente de adsorção foi realizado. O ciclo subsequente consistiu com um ensaio em batelada da borra de café ativada termicamente (BC6), bem como, os experimentos da cinética foram realizados com as mesmas condições experimentais do primeiro ciclo de adsorção, já o experimento isotérmico foi realizado variando as concentrações do corante azul de metileno, sendo essas variações de 300 mg/L a 5000 mg/L.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica é uma técnica utilizada para determinar a distribuição dos tamanhos das partículas em uma amostra. Esse método envolve medir as dimensões das partículas e apresentar os resultados por meio de uma curva e uma Tabela, mostrando a proporção de partículas em diferentes intervalos de tamanho (Shaker *et al.*, 2023). A Figura 21 ilustra tamanho de partícula para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN) e a Tabela 6 revela a distribuição de tamanho das partículas.

Figura 21 - Tamanho de partícula para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN).



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 5 - Tamanho de partícula para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN).

	BCN
Diamêtro médio de partícula (μm)	166,2
Valor de dispersão	3,017
D₁₀ (μm)	16,10
D₅₀ (μm)	123,0
D₉₀ (μm)	387,3

Fonte: Autor, 2024

É conhecido que, além das propriedades finais do composto, as condições do processo são afetadas pelo tamanho das partículas da carga. Portanto, é crucial controlar a distribuição granulométrica para evitar a aglomeração do material particulado (Firmino *et al.*, 2017). Vale ressaltar que uma granulometria menor pode melhorar a eficiência do processo de adsorção devido ao aumento da área superficial específica.

Com base na Figura 13 e na Tabela 5, pode-se observar que o diâmetro médio das partículas, calculado usando a fórmula média ponderada por volume, é de 166,2 μm para a borra de café após secagem a 100 °C (BCN).

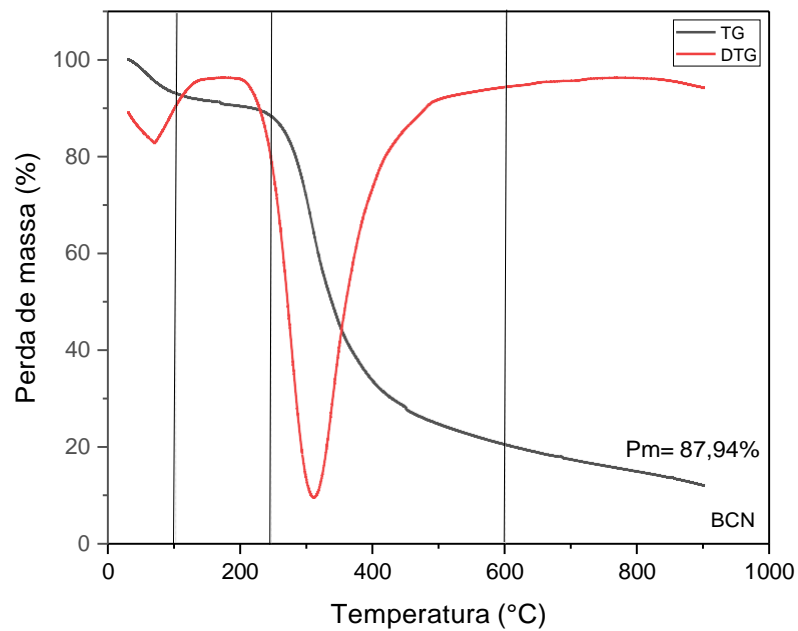
Além disso, os valores de D₁₀, D₅₀ e D₉₀ representam os tamanhos de partículas correspondentes a 10 %, 50 % e 90 % das amostras, respectivamente. O diâmetro mediano (D₅₀) foi determinado como 123,0 μm para a BCN, indicando que 50 % das partículas borra de café após secagem a 100 °C (BCN) diâmetro igual ou menor do que esses valores.

A faixa de tamanho das partículas da borra de café utilizada neste estudo varia de 16 a 387 μm e está de acordo com o estudo de adsorção de azul de metileno realizado pelo autor (Pujol, 2013). Os resultados indicaram que as partículas da borra de café na faixa de 100 a 300 μm demonstraram eficácia na adsorção.

6.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

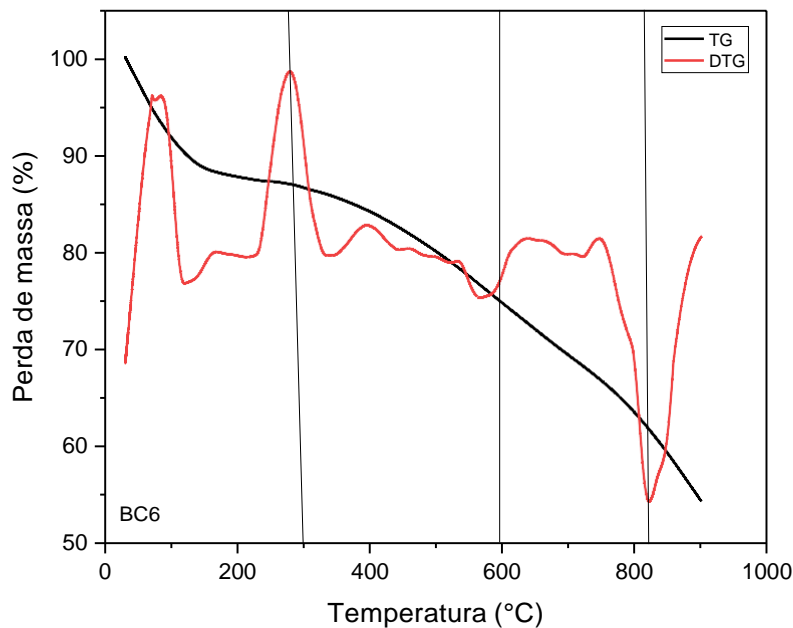
A análise termogravimétrica forneceu o resultado da variação da massa da borra de café com o aumento da temperatura e as curvas estão apresentadas nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Curvas TG e DTG da amostra da borra de café após secagem a 100 °C (BCN).



Fonte: Autor, 2024

Figura 23 - Curvas TG e DTG da amostra de borra de café ativada termicamente a 600 °C.



Fonte: Autor, 2024

De maneira geral, para resíduos lignocelulósicos, o estágio de aquecimento e secagem ocorre aproximadamente a 100 °C, o estágio de decomposição das frações mais leves e pesadas entre 150 e 400 °C e a combustão do carbono fixo entre 400 e 600 °C. Esse comportamento térmico pode ser explicado pela decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina que são os principais componentes dos resíduos agrícolas com secagem (Wzorek *et al.*, 2021). Na Figura 22 e 23 são observados 4 estágios de perda de massa: (I) um de evaporação da umidade, (II e III) dois de volatilização oxidativa dos componentes e o (IV) último atribuído à combustão da matéria orgânica.

O estágio I é atribuído à volatilização das moléculas leves e principalmente à evaporação da água, é possível observar por meio das curvas que apresenta inicialmente uma suave perda de peso do material em 100 °C devido a perda de umidade. Já a partir de 240 °C é possível observar o início de uma velocidade alta decomposição da borra de café. O estágio II encontra-se entre 240 e 500 °C, neste estágio inicia-se a degradação térmica dos principais componentes desta biomassa: hemicelulose, celulose e lignina. O pico máximo deste estágio está a 310 °C, que é uma temperatura intermediária entre o primeiro pico da degradação da hemicelulose (244°C) e celulose (296°C) isoladamente

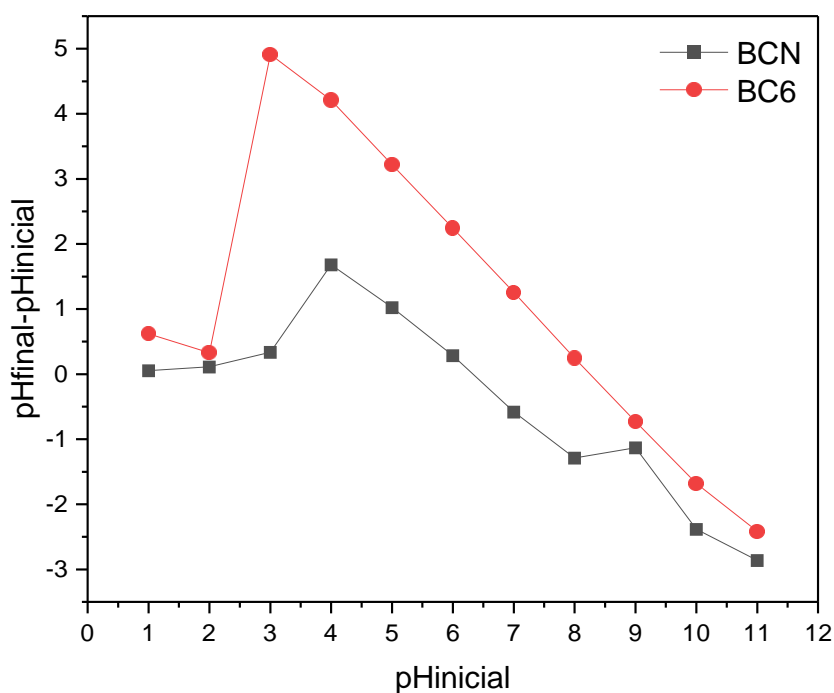
(Órfão; Antunes; Figueiredo, 1999). Neste estágio também há o início da leve devolatilização da lignina a partir de aproximadamente 186°C (Vamvuka; Sfakiotakis, 2011). Em seguida, tem-se o estágio III, entre 360 e 430°C, que é caracterizado como o segundo pico da região de volatilização, a 396°C. Neste estágio a degradação térmica simultânea de lignina e da hemicelulose são completadas, visto que, quando analisadas individualmente, o pico da TGA da lignina ocorre a 389 °C e o segundo da hemicelulose a 401°C (Órfão; Antunes; Figueiredo, 1999). O estágio IV, por sua vez, está associado à combustão propriamente dita do carvão formado após as etapas anteriores. Este fenômeno ocorre em uma pequena faixa de temperatura, 430-496°C, podendo ser identificado como o ponto de maior liberação de energia. Após esse pico, a massa remanescente passa por um processo de combustão residual, leve e gradual, que se estende até 800°C. O conteúdo de cinzas foi de 0,12%, a baixa porcentagem significa a queima praticamente completa do material.

5.4. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O adsorvente apresenta uma distribuição de cargas positivas e negativas em sua superfície. A predominância das cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente depende do pH da solução, resultando em uma carga líquida específica. O ponto em que o número de cargas positivas e negativas se igualam, resultando em uma carga líquida neutra, é denominado ponto de carga zero (PCZ).

Na Figura 24 estão apresentados os potenciais de carga zero da borra de café após secagem a 100 °C (BCN) e da borra de café ativada termicamente a 600 °C (BC6).

Figura 24 - Ponto de Carga Zero (PCZ) para as amostras BCN e BC6.



Fonte: Autor, 2024.

Os pontos de carga zero (PCZs) medidos para os bioadsorventes BCN e BC6 foram ambos encontrados em pH 2.

Em valores de pH inferiores a 2 ($\text{pH} < 2$) as superfícies das amostras BCN e BC6 estão excessivamente protonadas, ou seja, os materiais apresentam carga líquida positiva e em valores de pH acima de 2 ($\text{pH} > 2$) a superfície de BC está desprotonada, nesse caso, a carga superficial líquida do material será negativa. Os resultados obtidos indicam um caráter ácido nas amostras de borra de café, o que é consistente com a análise de infravermelho, que revelou a presença de grupos funcionais ácidos, como ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres e fenóis na estrutura da borra de café. Isso pode ser atribuído à quantidade de ânions orgânicos presentes na borra, que têm a capacidade de neutralizar rapidamente a acidez devido às suas associações ágeis (especialmente $-\text{COO}^-$ e $-\text{O}^-$) com íons H^+ (Yuan *et al.*, 2011).

Dessa forma, é razoável inferir que a borra de café possui cargas negativas em sua superfície, capazes de neutralizar rapidamente a acidez da solução em pHs extremamente ácidos, evidenciando seu potencial para adsorver ou reter íons catiônicos em solução.

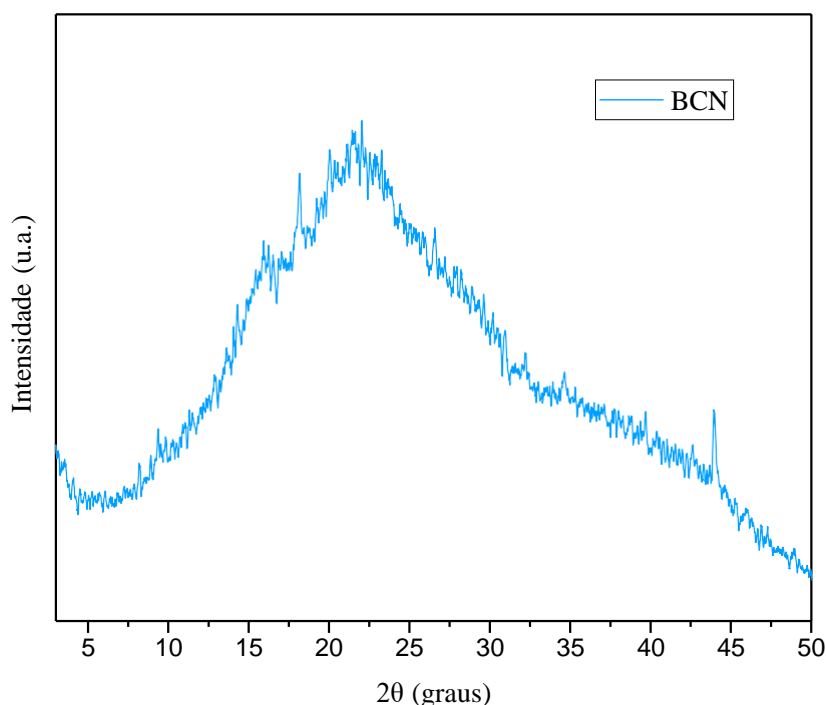
Sendo o azul de metileno um corante catiônico, sua adsorção é favorecida em valores de pH acima do pH_{PCZ} . Quando o valor do $pH < pH_{PCZ}$, a superfície da borra de café torna-se carregada positivamente, atraindo cargas opostas em direção à superfície. Por outro lado, caso o $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do adsorvente é carregada negativamente atraindo espécies catiônicas (Roushani *et al.*, 2017).

Dessa forma, o pH da solução influencia as forças eletrostáticas de atração e repulsão entre o azul de metileno e a superfície da borra de café, pois altera tanto a especiação química do corante em solução quanto as cargas de superfície do adsorvente. (Salazar-Rabago *et al.*, 2017; Naidu *et al.*, 2014).

5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

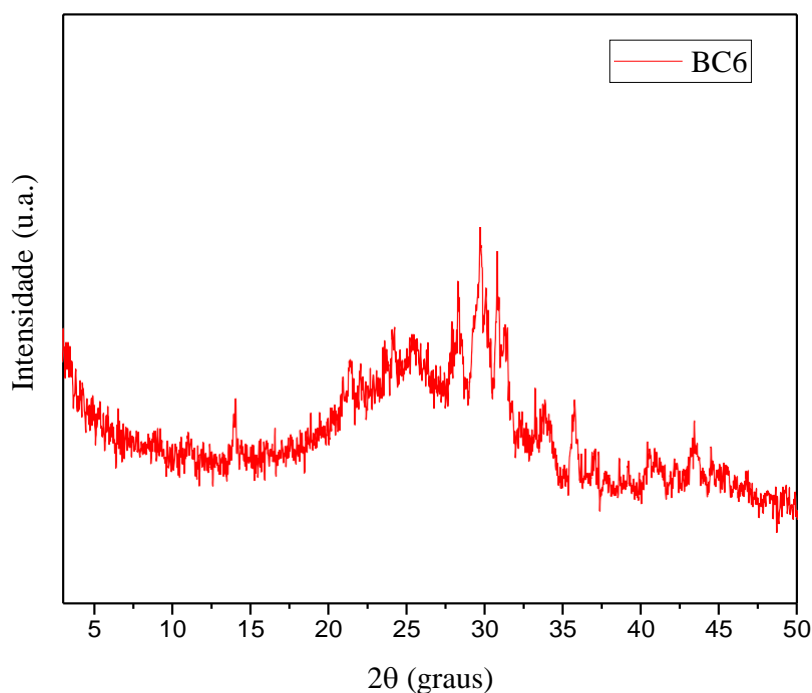
Os resultados dos espectros de raios X da borra de café após secagem a 100 °C (BCN) e ativada termicamente a 600 °C (BC6) podem ser observados nas Figuras 25 e 26.

Figura 25 - Difratoograma da amostra BCN.



Fonte: Autor, 2024

Figura 26 - Difratoograma da amostra BC6.



Fonte: Autor, 2024

Conforme mostrado na Figura 25, a análise do difratograma da amostra BCN, em comparação com o difratograma de referência da celulose (International Centre for Diffraction Data – ICDD), evidencia a presença de regiões semi-cristalinas na estrutura da BCN. Enquanto a celulose é reconhecida por possuir tanto áreas cristalinas quanto amorfas, as áreas cristalinas são notáveis por conferir uma resistência à tração elevada e representam uma celulose menos suscetível a ataques químicos devido às fortes interações de hidrogênio entre as microfibras (Ragauskas; Huang, 2013). Em contraste, a hemicelulose e outros componentes da BCN demonstram uma estrutura amorfa mais propensa à degradação e suscetível a ataques químicos. Um amplo pico de difração em $2\theta \cong 22,5^\circ$ e um pico de difração estreito em $2\theta \cong 35^\circ$ foram detectados, que são característicos de componentes lignocelulósicos (Maciel *et al.*, 2023).

A modificação na estrutura da amostra BCN em diferente temperatura de tratamento térmico é evidenciada, confirmando que a carbonização dessa matéria-prima resultou em alterações nas suas propriedades estruturais, como mostrado na Figura 26. O tratamento térmico aplicado à borra de café ocasiona mudanças na sua estrutura devido à remoção

de moléculas de água incorporadas na fração cristalina, levando à transformação de alguns α -polimorfos em β -cristais, conforme descrito na literatura (Ballesteros *et al.*, 2014).

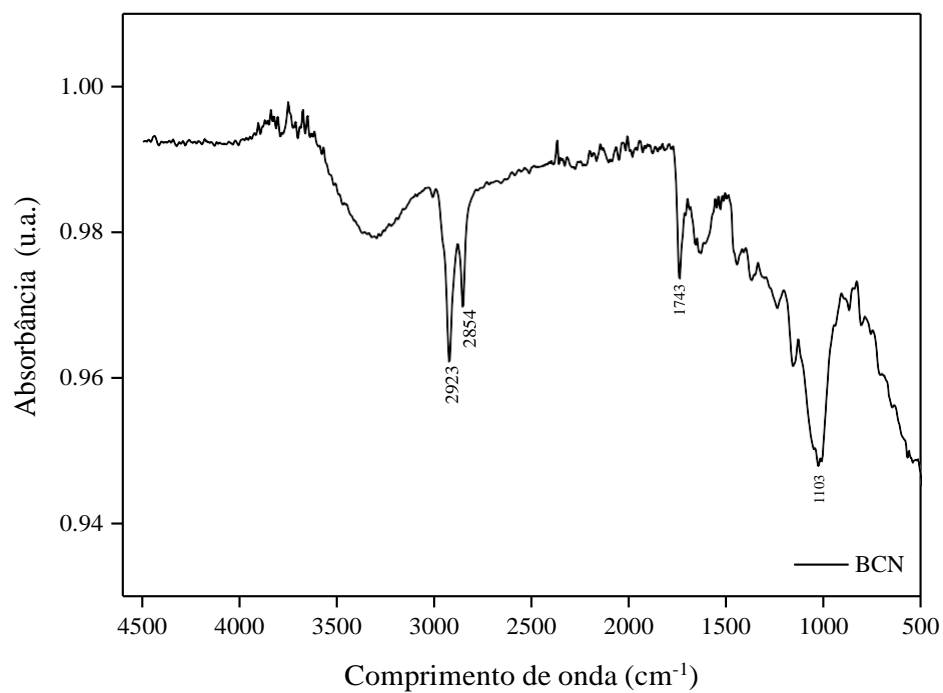
Para a amostra BC6, que foi submetida a tratamento térmico, é possível identificar padrões cristalinos ligados a minerais inorgânicos ou mesmo a compostos aromáticos (Oliveira, 2015). Adicionalmente, na faixa de ângulos 2θ próxima a 25° , é possível observar um halo amorfo mais pronunciado e amplo, indicativo de estruturas grafíticas e materiais carbonáceos. À medida que a temperatura aumenta, a intensidade desse halo diminui, sugerindo um aumento na proporção de carbono aromático e resultando em uma estrutura mais ordenada (Van Vlack, 1973).

No entanto, em alguns estudos as fases cristalinas foram identificadas em algumas biomassas, atribuídas principalmente à presença de sílica, oxalato de cálcio hidratado (Kwoczynski, 2021) e calcita (Ahmad, 2022), devido à predominância de compostos inorgânicos presentes nesses materiais.

5.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

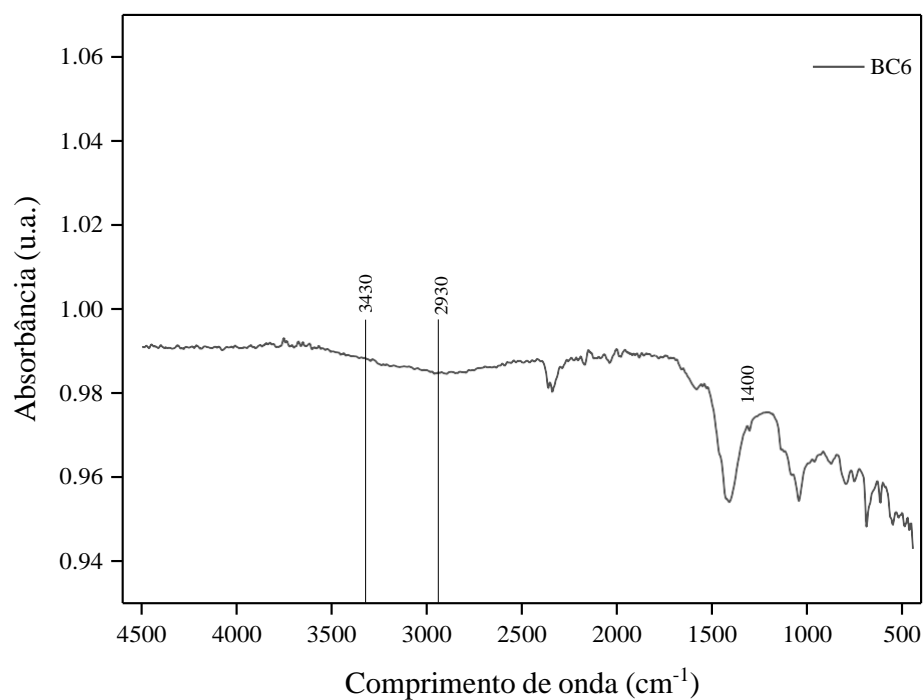
A caracterização das estruturas orgânicas presentes na superfície da borra de café após secagem a 100°C (BCN) e ativada termicamente a 600°C (BC6) foi realizada por análise de Espectroscopia na região do infravermelho e os resultados estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Espectro de IV da amostra BCN.



Fonte: Autor, 2024

Figura 28 – Espectro de IV da amostra BC6.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 27 revelou que a amostra BCN apresenta bandas de absorção características de materiais lignocelulósicos, embora a intensidade dessas bandas varie entre os diferentes resíduos. A banda larga entre 3670 e 3020 cm^{-1} corresponde ao alongamento OH, de grupos O-H de fenóis livres ou não ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3670 e 3630 cm^{-1}), estiramento -OH de água sorvida ou grupos fenóis ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3600 e 3200 cm^{-1}). A região entre 2950 e 2860 cm^{-1} , com dois picos nítidos em 2.923 e 2.854 cm^{-1} , são atribuídos à vibração de alongamento C-H dos grupos alifáticos -CH₂ e -CH₃, respectivamente.

Além disso, estudos de análise IV de bebidas com cafeína, como chá, café e refrigerantes relataram picos nesta mesma região (2882 e 2829 cm^{-1}), que estão relacionados com o alongamento assimétrico de ligações C-H do grupo metil (-CH₃) na molécula de cafeína e pode ser usado com sucesso para desenvolver modelos preditivos para análise quantitativa de cafeína (Paradkar; Irudayaraj 2002). A banda entre 1700 e 1600 cm^{-1} é altamente associada com ácidos clorogênicos e cafeína (Ribeiro et al., 2010). Então, o pico em 1743 cm^{-1} pode ser atribuído à absorção desses compostos. A banda larga entre 1103 e 952 cm^{-1} resulta da vibração de estiramento de C – O em ligações C – O – H como ligações glicosídicas e estão relacionados com galactomananas açúcares polissacarídeos (Figueiró *et al.*, 2004).

Para a amostra após secagem a 100 °C (BCN), nota-se a banda situada na região entre 2923 e 2854 cm^{-1} que é referente a ligação C – H. Essa banda corresponde ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico da unidade CH₂ e -CH₃. Comparando esse intervalo com o da amostra BC6 na Figura 28, observa-se uma diminuição dessas bandas, o que indica a carbonização do material. (Bouchelta *et al.*, 2008). A banda 1743 cm^{-1} de acordo com os autores (El-Hendawy *et al.*, 2008), corresponde ao estiramento da ligação C=O de cetonas, aldeídos e grupos carboxílicos.

Nos espectros para a borra de café tratada termicamente a 600 °C, ilustrada na ~~segundo gráfico~~ (Figura 28), a banda em torno de 3430 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação O – H e N – H. Na região em torno de 2930 e 2840 cm^{-1} tem-se o alongamento das ligações C – H alifáticas que são degradadas ao aumentar a temperatura de pirolise. Em torno de da região de 1400 cm^{-1} tem o alongamento da ligação C=O de ácidos carboxílicos e cetonas (Anastopoulos; Karamesouti, 2017). A presença dos grupos funcionais de superfície em bioadsorventes tem sido relatada na literatura como sendo os

responsáveis pela interação com o azul de metileno, desempenhando um importante papel na seletividade e na capacidade de adsorção desses materiais para a remoção do corante em solução aquosa (Salazar-Rabago *et al.*, 2017; Cusioli *et al.*, 2019).

Na Tabela 6 estão resumidos os principais grupos de superfície envolvidos na adsorção de azul de metileno para alguns tipos de bioadsorventes relatados na literatura.

Tabela 6 - Principais grupos funcionais de superfície de alguns adsorventes relatados na literatura envolvidos na adsorção de azul de metileno em solução aquosa.

TIPO DE BIOADSORVENTE	GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO DE MB (COMPRIMENTO DE ONDA; CM-1)	REFERÊNCIAS
Casca de noz	-OH (3422); C-H (2923); C=O (1739); N-H (1631); CH ₂ (1162); -COO- (1053)	Tang et al, 2017.
Casca de soja	-OH (3600 a 3280); C-H (2933, 2871, 2135); -COO- (1656, 1409); C=C (1548, 1440, 1328, 1149); C-O (1033)	Jawad & Abdulhameed, 2020.
Palha de arroz	-OH (3500); C=O (1633); -COO- (1523); C-O e C-O-C (1300 a 1000)	Jawad et al, 2020.
Serragem de pinus branco	C=N (1596); C-N (1330); C-H (833)	Salazar-Rabago et al, 2017.

Fonte: Adaptada de Calciolari *et al.*, 2022.

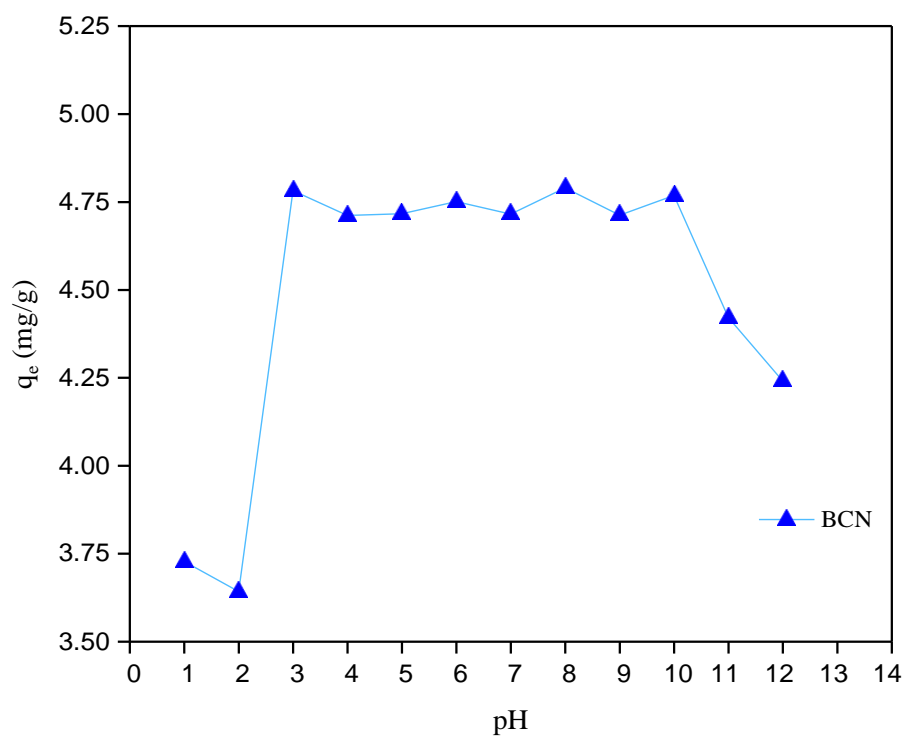
O espectro IV indica que a borra de café é rica em grupos funcionais de superfície, principalmente relacionados aos grupamentos hidroxila, carbonila e grupos carboxílicos. Os grupos funcionais contendo oxigênio de grupos carboxílicos e carbonilas podem ser

potenciais sítios de adsorção por meio de interações eletrostáticas entre o azul de metileno e a superfície da borra de café (Jawad *et al.*, 2020; Uddin *et al.*, 2017; Georgin *et al.*, 2018) e, portanto, podem desempenhar um importante papel na remoção do corante.

5.7. INFLUÊNCIA DO pH

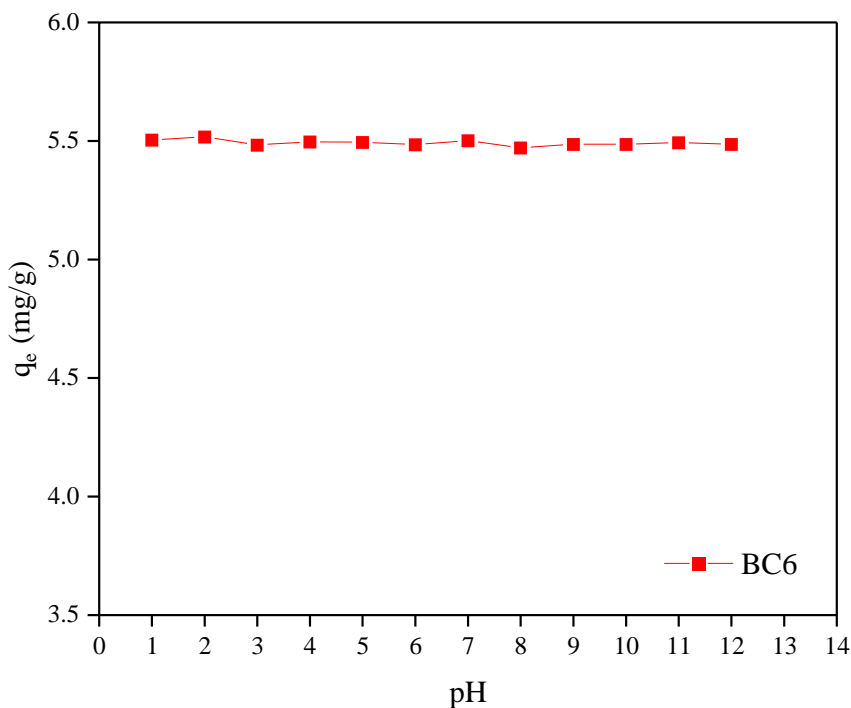
Os resultados obtidos para o estudo da influência do pH encontram-se nas Figuras 29 e 30.

Figura 29 - Capacidade de remoção do azul de metileno pelo bioadsorvente (BCN) em diferentes valores de pH.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 30 - Capacidade de remoção do azul de metileno pelo bioadsorvente (BC6) em diferentes valores de pH.



Fonte: Autor, 2024.

Foi avaliada a influência do pH para adsorção de azul de metileno nas amostras BCN e BC6 na faixa de 1 a 12. A partir da Figura 29 pode-se ressaltar alguns aspectos: (i) Na amostra BCN, foi observada uma diminuição na capacidade de adsorção nos extremos de pH (1, 2, 11 e 12). No entanto, entre os valores de pH 2 e 11, houve uma quase estabilidade na adsorção do corante azul de metileno; (ii) Na amostra BC6, foram registrados melhores índices de adsorção do corante azul de metileno.

Em meios ácidos, os íons H^+ presentes na solução podem protonar na superfície do adsorvente. Assim, as moléculas do adsorbato em sua forma catiônica competem com os íons H^+ em solução aquosa pelos sítios de adsorção, diminuindo a adsorção. Por outro lado, a presença de íons OH^- em condições alcalinas promovem a desprotonação da superfície facilitando a adsorção das moléculas do adsorbato carregadas positivamente no adsorvente carregado negativamente, ou seja, uma interação eletrostática.

Ao comparar os resultados da remoção do corante azul de metileno nos estudos de

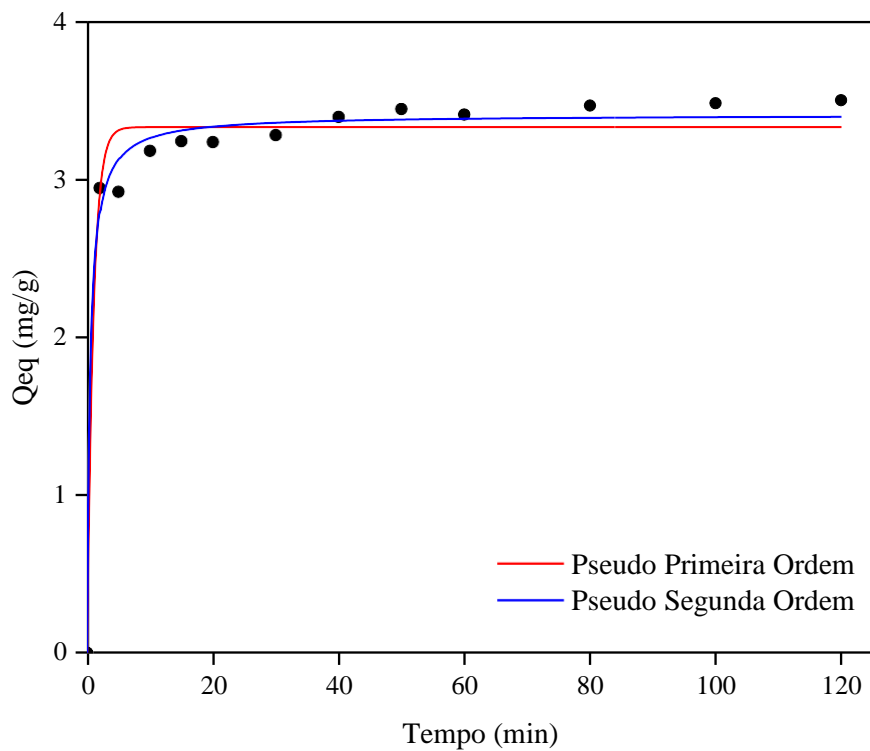
adsorção com e sem ajuste de pH, conclui-se que é mais vantajoso realizar os estudos cinéticos e de isothermas sem esse ajuste. Essa escolha foi motivada por questões ambientais e econômicas, já que o uso de ácidos ou bases não é ecologicamente desejável e aumenta os custos do processo de adsorção.

5.8. ESTUDO CINÉTICO

Na adsorção em fase aquosa, diversos modelos têm sido amplamente empregados para expressar de forma matemática a constante de adsorção intrínseca do processo. A escolha dos modelos cinéticos é influenciada pela natureza do material que adsorve, pelo mecanismo de adsorção e pelo tipo de sistema. As informações cinéticas podem ser valiosas na estimativa da velocidade de adsorção e oferecem dados cruciais para a concepção e o desenvolvimento do processo de adsorção (Calciolari *et al.*, 2022).

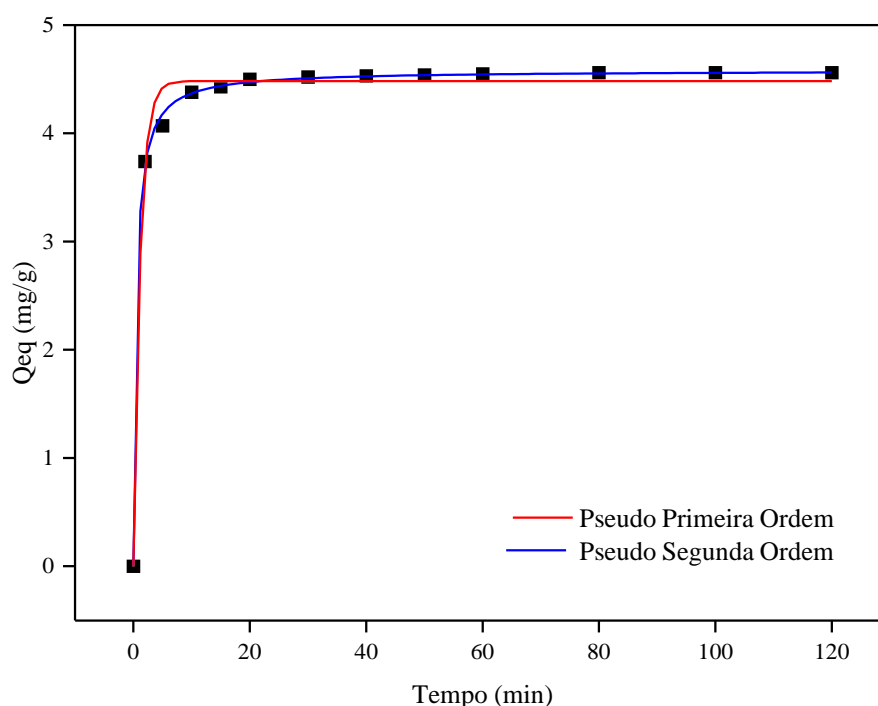
Nas Figuras 31 e 32 estão apresentadas as cinéticas de adsorção do corante azul de metileno para as amostras BCN e BC6 e os ajustes lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Figura 31 - Cinética de adsorção do corante Azul de metileno em BCN e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: 0,5g de adsorvente, sistema batelada, T = 25 °C, pH = Sem ajuste de pH, tempo de contato = 120 min; agitação = 200 rpm.



Fonte: Autor, 2024

Figura 32 - Cinética de adsorção do corante Azul de metileno em BC6 e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem. Condições experimentais: 0,5g de adsorvente, sistema batelada, T = 25 °C, pH = Sem ajuste de pH, tempo de contato = 120 min; agitação = 200 rpm.



Fonte: Autor, 2024.

Para a amostra BCN, nota-se que houve o equilíbrio na adsorção após 45 min e a máxima remoção do corante chegou a $3,504 \text{ mg g}^{-1}$. Enquanto que para a amostra BC6 o equilíbrio foi atingido após 15 minutos sendo $4,52 \text{ mg g}^{-1}$ a máxima adsorção.

Com base nos resultados dos testes cinéticos, observou-se que o tempo de adsorção foi inicialmente muito rápido no início do período de contato, porém a adsorção diminuiu gradualmente até alcançar o equilíbrio para todas as amostras. Os valores dos coeficientes de determinação R^2 , juntamente com os demais parâmetros calculados por meio da regressão dos dados experimentais e os modelos cinéticos correspondentes, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Parâmetro	BCN	BC6
Pseudo-primeira Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	3,3285	4,5803
	k_1 (min ⁻¹)	1,0221	0,4537
	R^2	0,9692	0,9991
Pseudo-segunda Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	3,4066	4,4840
	k_1 (min ⁻¹)	0,6682	0,8543
	R^2	0,9865	0,9900

Fonte: Autor, 2024.

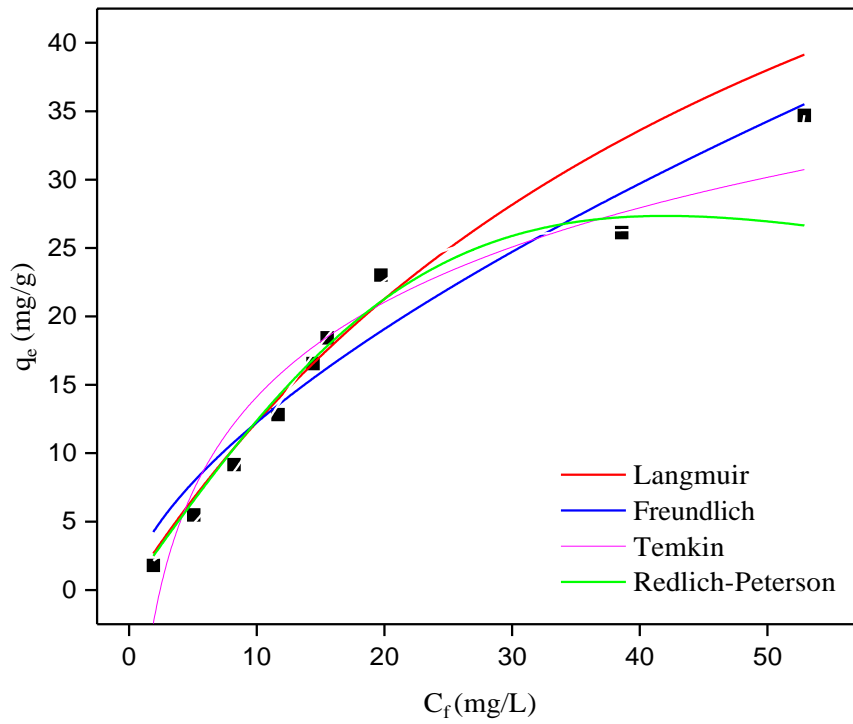
Pode-se observar que o modelo cinético de melhor ajuste ao comportamento dos resíduos in natura foi o de pseudo-segunda ordem e ativada 600 °C foi o de pseudo-primeira ordem devido aos coeficientes de correlação (R^2) com valores de 0,9865 e 0,9991, respectivamente. A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (Ho; Mckay, 1999).

Diante dos coeficientes de correlação obtidos para a borra de café ativada termicamente a 600 °C, os dois modelos se ajustaram aos dados experimentais, entretanto, com uma mínima diferença para o modelo de pseudo-primeira ordem em relação a sua capacidade de remoção no equilíbrio. Entretanto, por possuir um coeficiente de correlação mais próximo de 1, os dados experimentais coletados se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

5.9. ISOTERMAS

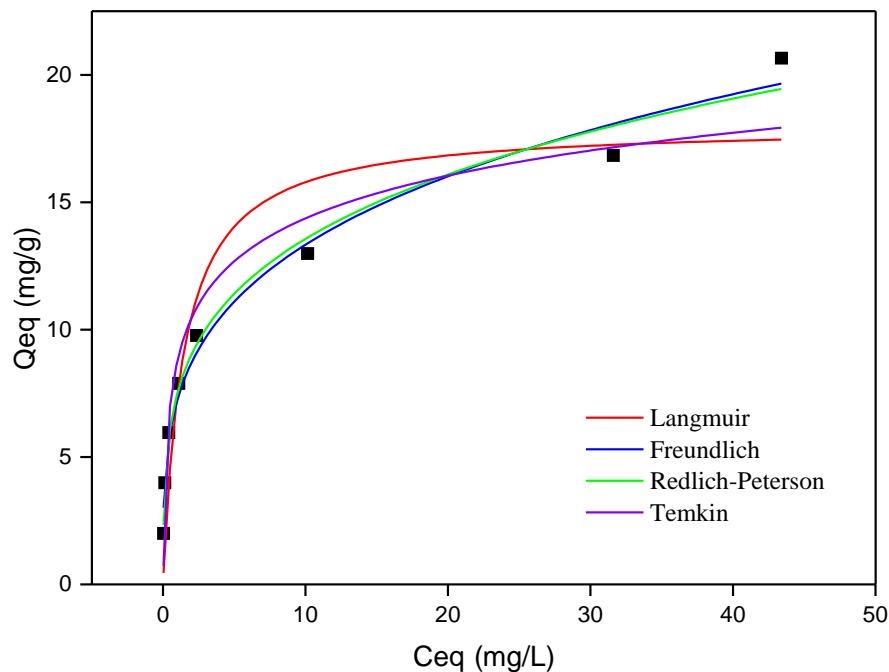
As isotermas de adsorção são importantes pois podem descrever a natureza da cobertura do corante azul de metileno sobre a superfície da borra de café e as suas interações. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin foram utilizados para descrever o processo de equilíbrio. As isotermas de adsorção para os bioadsorventes obtidas estão apresentadas nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BCN e ajustes:
Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. Condições
experimentais: 0,5g massa de adsorvente, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = Sem ajuste de pH; $C_i = 20$
 mg L^{-1} , a 250 mg L^{-1} .



Fonte: Autor, 2024.

Figura 34 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BC6 e ajustes: Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson. Condições experimentais: 0,5g massa de adsorvente, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = Sem ajuste de pH; $C_i = 20\text{ mg L}^{-1}$, a 250 mg L^{-1} .



Fonte: Autor, 2024.

Para as amostras BCN e BC6 as isotermas são favoráveis e isso indica que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Nascimento *et al.*, 2014). A isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma linear informa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Menezes *et al.*, 2020). Os parâmetros dos modelos obtidos estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para o corante azul de metileno.

Modelo	Parâmetro	BCN	BC6
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	2,81433	7,2512
	$1/n$	1,56539	3,7808
	R^2	0,9484	0,9821
Temkin	a (L mg ⁻¹)	0,4118	37,5269
	B	9,9730	2,4241
	R^2	0,9286	0,9425
Langmuir	q_{sat} (mg g ⁻¹)	80,0000	18,0275
	k_L (L mg ⁻¹)	1,81E ⁻⁰²	0,7039
	R^2	0,9138	0,8624
Redlich-Peterson	K_P (L g ⁻¹)	1,3088	197,000
	a (mg L ⁻¹)	5,98E ⁻⁴	25,2114
	B	1,9884	0,7575
	R^2	0,972	0,9829

Fonte: Autor, 2024.

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea com sítios ativos disponíveis possuindo a mesma energia e que não existe interação entre as moléculas de adsorbato (Tran, 2017; Singh, 2019).

A isoterma de Redlich-Peterson foi proposta considerando as limitações dos modelos de Langmuir e Freundlich (Redlich; Peterson, 1959) podendo ser aplicada para demonstrar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações de adsorbato e a sistemas homogêneos e heterogêneos (Tran, 2017).

Tanto para a BCN quanto para a BC6 o modelo que melhor se ajustou foi o de Redlich-Peterson com $R^2 = 0,972$ e $R^2 = 0,9829$, respectivamente. A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (Nascimento *et al.*, 2014). O valor de $\beta = 1,9884$ da BCN e $\beta = 0,7575$ apresentado na tabela nos revela que as características se aproximam ao modelo de Langmuir, tendendo a 1.

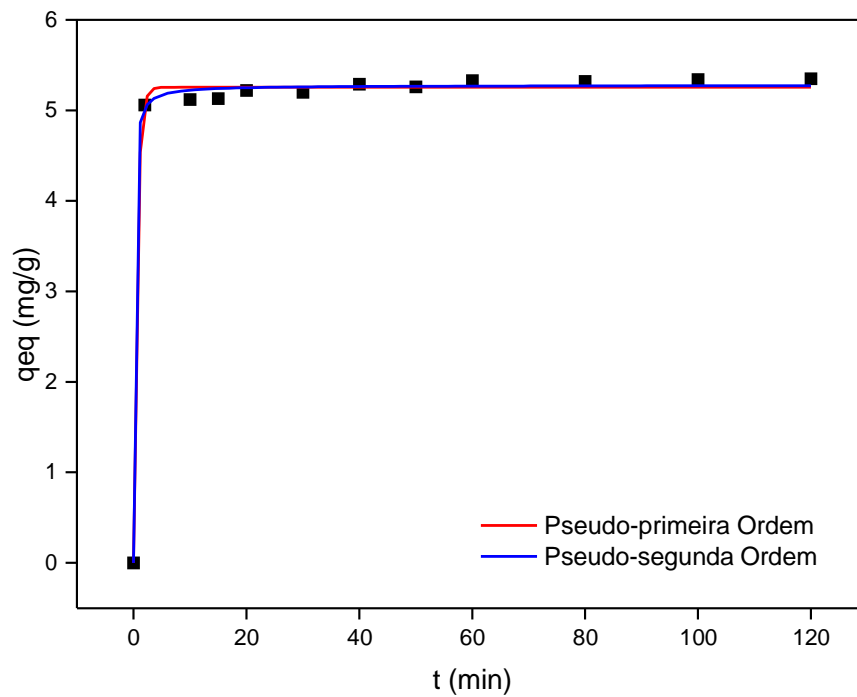
5.10. REUSO DA BORRA DE CAFÉ PÓS ADSORÇÃO (BCPA)

Reutilizando a borra de café, sem quaisquer tipo de tratamento, apenas secagem em temperatura ambiente, por mais um ciclo, estão a seguir os seguintes resultados.

5.10.1 Cinética

Os resultados dos ajustes obtidos no estudo cinético da BCPA estão ilustrados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 - Cinética de adsorção do corante azul de metileno em BCPA e ajustes não lineares: pseudo-primeira ordem; e pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 36 - Filtrados após o estudo da cinética para a amostra BCPA.



Fonte: Autor, 2024.

Feito um ciclo de reutilização da borra de café ativada a 600 °C para mais um estudo cinético de adsorção, avaliando os resultados do coeficiente de correlação R^2 , o valor para pseudo-primeira ordem foi de 0,99715, sendo o pseudo-segunda ordem 0,99796, tendo uma mínima diferença entre os valores indicam que a adsorção do azul de metileno pela borra de café pós adsorvida pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, como ilustrado na Tabela 9. 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).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

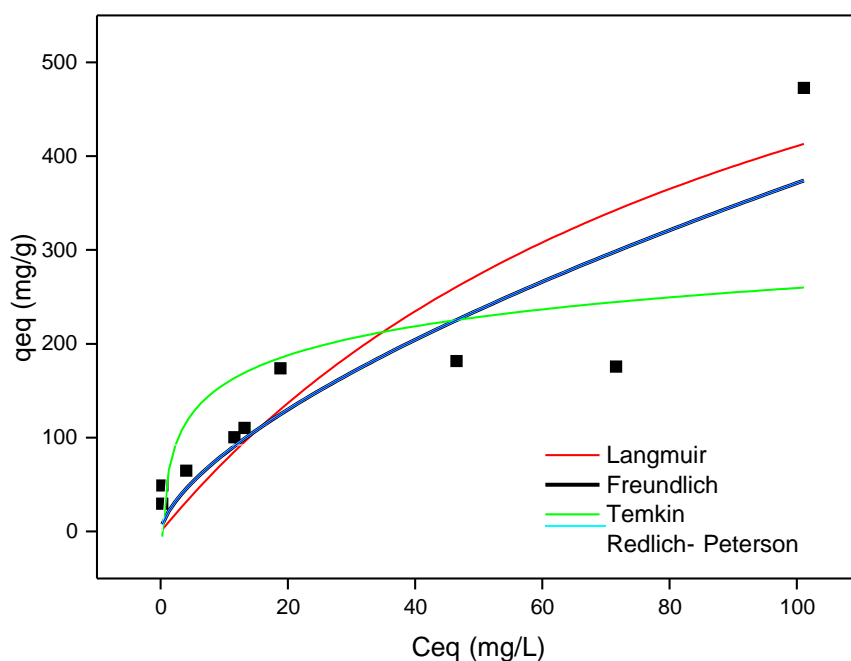
Modelo	Parâmetro	BC6	BCPA
Pseudo-primeira Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	4,5803	5,256
	k_1 (min ⁻¹)	0,4537	1,644
	R^2	0,9991	0,9715
Pseudo-segunda Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	4,4840	5,278
	k_1 (min ⁻¹)	0,8543	1,844
	R^2	0,9900	0,99796

Fonte: Autor, 2024.

5.10.2 Isoterma

Os resultados obtidos com os ajustes matemáticos do estudo da isoterma de adsorção, estão ilustrados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Isotermas de adsorção do corante azul de metileno em BCPA e ajustes: Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 38 - Filtrados após o estudo de isoterma para a amostra BCPA.



Fonte: Autor, 2024.

No ajuste das isotermas para a borra de café pós adsorção, o coeficiente de correlação R^2 para Langmuir foi de $R^2= 0,64593$, para Freundlich foi $R^2=0,7439$, para Temkin $R^2=0,47095$ e para Redlich-Peterson $R^2= 0,70121$. Tendo em vista R^2 mais próximo a 1, com isso, melhor ajuste se deu pra o medelo de Freundlich. Para Freundlich, quanto

menor o valor de $1/n$ mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente e quando o valor de $1/n = 1$ indica que a adsorção é linear e que as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção e quando o valor de $1/n$ for maior indica que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente contendo uma forte atração intermolecular (Nascimento *et al.*, 2014). 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 10 - Parâmetros obtidos para as equações de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para o corante azul de metileno.

Modelo	Parâmetro	BC6	BCPA
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	7,2512	18,3985
	$1/n$	3,7808	1,5325
	R^2	0,9821	0,7439
Temkin	a (L mg ⁻¹)	37,5269	3,4075
	B	2,4241	44,5110
	R^2	0,9425	0,47095
Langmuir	q_{sat} (mg g ⁻¹)	18,0275	
	k_L (L mg ⁻¹)	0,7039	
	R^2	0,8624	0,6459
Redlich-Peterson	K_P (L g ⁻¹)	197,000	
	a (mg L ⁻¹)	25,2114	
	B	0,7575	
	R^2	0,9829	0,7012

Fonte: Autor, 2024.

Na Tabela 11 também podemos visualizar o percentual de remoção da primeira adsorção e do segundo ciclo de adsorção da borra de café com o corante azul de metileno que, ainda mantém uma satisfatória percentagem de remoção, em que em sua maioria atingem aproximadamente 99% de remoção de corante.

Tabela 11 - Percentagem de remoção do primeiro e segundo ciclo de adsorção da borra de café com o corante azul de metileno.

% Remoção da BC6 e BCPA			
Tempo (min)	Cinética	Cinética PA	
2	81,9	94,4	
5	89,0	95,5	
10	95,8	95,8	
15	96,8	97,4	
20	98,4	97,0	
30	98,9	98,7	
40	99,2	98,1	
50	99,4	98,4	
60	99,5	99,2	
80	99,7	99,6	
100	99,8	99,7	
120	99,8	99,7	

Concentração (mg/L)	Isoterma	Concentração (mg/L)	Isoterma PA
20	99,8	300	99,9
40	99,7	500	99,9
60	99,3	700	99,3
80	98,6	1000	98,8
100	97,7	1500	98,8
140	92,8	2000	98,9
200	84,2	3000	97,5
250	82,6	4000	96,1
		5000	98,0

Fonte: Autor, 2024.

Em comparação com algumas pesquisas recentes, que também investigaram o reuso de borra de café após a adsorção do corante azul de metileno, porém, focando em métodos de ativação e recuperação, por exemplo, um estudo usou ácido fosfórico para ativar a superfície da borra de café (Akindolie, 2022), outro estudo utilizou a ativação química com NaOH (Cuccarese *et al.*, 2023). No presente estudo destaca o potencial da borra de café como um material adsorvente sustentável e de baixo custo, contribuindo para a reciclagem de resíduos e a descontaminação de águas poluídas por corantes industriais, fazendo também o reuso de mais um ciclo desse material sem qualquer ativação térmica ou química, que venha a prejudicar o meio ambiental, como também sem adição de custo algum e que também apresenta resultados satisfatórios para adsorção do azul de metileno.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a modificação térmica (600 °C) da borra de café para adsorção do azul de metileno. A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- Houve modificação na estrutura da amostra BCN com o tratamento térmico, confirmando que a carbonização dessa matéria-prima teve efeito e alterou as propriedades estruturais.
- O modelo cinético de pseudo segunda ordem se ajustou aos dados cinéticos para a amostra da borra de café após secagem a 100 °C. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem para a borra de café ativada termicamente a 600 °C.
- Pode-se observar que dentre os modelos adotados para as isotermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson), o modelo de Redlich-Peterson apresentou melhor ajuste aos dados experimentais do bioadsorvente utilizado, tendo como referência os valores de $R^2 = 0,972$ e $R^2 = 0,9829$ para BCN e BC6 respectivamente.
- Notavelmente, para borra de café pós adsorvida, a cinética de adsorção pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem obtendo o coeficiente de correlação $R^2 = 0,99796$; já o modelo que melhor se ajustou no estudo isotérmico foi o modelo de Freundlich ($R^2=0,7439$).
- Foi demonstrado que os materiais utilizados (borra de café após secagem a 100 °C e ativada termicamente a 600 °C) podem ser empregados como bioadsorventes na adsorção do corante azul de metileno, comprovando que, materiais de partida simples e baratos são vantajosos.
- Foi observado que em todos os experimentos utilizando a borra de café ~~in-natura~~ e ativada termicamente, tendo a maioria dos seus coeficientes de correlação superiores a 0,9500.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos, podem ser realizadas adsorções com diferentes tipos de corantes de caráter catiônico.

Realizar mais ciclos de reutilização da borra do café.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULHAMEED, A. S. et al. **Statistical modeling and mechanistic pathway for methylene blue dye removal by high surface area and mesoporous grass-based activated carbon using K_2CO_3 activator.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, p. 105530, 2021.

AHMAD, R. K. et al. **Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production.** Engineering Journal, v. 13, n. 1, p. 101499, 2022.

AKINDOLIE, M. S.; CHOI, H. J. **Surface modification of spent coffee grounds using phosphoric acid for enhancement of methylene blue adsorption from aqueous solution.** Water Science and Technology, v. 85, n. 4, p. 1218–1234, 2022.

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** Process Biochemistry, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ALMEIDA, A. M.; SILVA, C. R.; PEREIRA, F. L. **Reuse of coffee grounds as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 1, p. 1210-1216, 2018.

AMBIKA, S.; SRILEKNHA, V. **Eco-safe chemico thermal conversion of industrial graphite waste to exfoliated graphene and evaluation as engineered adsorbent to remove toxic textile dyes.** Environmental Advances, v. 4, 2021.

ANASTOPOULOS, I.; KARAMESSOUTI, M. **A review for coffee adsorbents.** Journal of Molecular Liquids, v. 229, p. 555–565, 2017.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. **Manual de Engenharia Têxtil.** 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry.** 11th ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.

AZMI, A.; ALIAS, N.; YUSOFF, A. R.; ALAM, M. Z. **Review on recent progress in chitosan-based adsorbents for environmental applications.** Journal of Polymers and the Environment, v. 28, n. 6, p. 1405-1427, 2020.

BALLESTEROS, L. F. et al. **Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin.** Food Bioprocess Technology, v. 7, p. 3493–3503, 2014.

BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. **Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation.** Chemical Engineering, v. 101, p. 39-43, 1994.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment.** IWA Publishing, 2016.

BORTOLUZ, J.; VEBBER, M. C.; GUERRA, N. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. **Polymeric composites for industrial water treatment: an overview.** Water Science and Technology Library. 1. ed. Springer, 2022. v. 106, p. 257-283.

BORTOLUZZI, M.; PETROLI, T. G. **Utilização de resíduos agroindustriais na adsorção de contaminantes orgânicos: revisão de literatura.** In: Congresso Nacional de Engenharia Ambiental, 2021. Anais [...]. 2021.

BOUCHELTA, C. et al. **Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam.** Journal of Analytical Applied Pyrolysis, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.

CARVALHO, R. P.; MENDES, C. A. **Produção de biossorventes a partir de resíduos agroindustriais para a remoção de contaminantes em águas.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36, n. 2, p. 237-246, 2019.

CALCIOLARI, A. R. et al. **Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (coffee silverskin) como bioadsorvente de baixo custo.** Matéria, v. 27, n. 3, 2022.

CERINO-CÓRDOVA, F. J. et al. **Revalorização de resíduos de café.** In: CASTANHEIRA, D. T. (ed.). Café – Produção e Pesquisa, p. 1-26. IntechOpen, 2020.

CETRULO, T. B.; MARQUES, R. C.; MALHEIROS, T. F.; CETRULO, N. M. **Monitoring inequality in water access: challenges for the 2030 agenda for sustainable development.** Science of the Total Environment, v. 727, p. 1-14, 2020.

CHEANG, T.; et al. **Exposed carboxyl functionalized MIL-101 derivatives for rapid and efficient extraction of heavy metals from aqueous solution.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 649, p. 129517, 2022.

CHEN, Y. et al. **Insights into the effect of pore structure and surface chemistry of activated carbon on the adsorption of antibiotics: Role of hydrophobicity and hydrogen bonding.** Chemical Engineering Journal, v. 424, p. 130364, 2021.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. D. **Response surface optimization of a dynamic dye adsorption process: a case study of crystal violet adsorption onto NaOH-modified rice husk.** Environmental Science and Pollution Research, v. 20, n. 3, p. 1698–1705, 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Informações sobre safras de café. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>. Acesso em: 2023.

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.

CUCCARESE, M. et al. **Sustainable adsorbent material prepared by soft alkaline activation of spent coffee grounds: Characterisation and adsorption mechanism of methylene blue from aqueous solutions.** Sustainability, v. 15, n. 3, p. 2454–2454, 2023.

CUSIOLI, L. F. et al. **Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 39, n. 2, e13328, 2019.

DEIVASIGAMANI, P. et al. **Deep insights into kinetics, optimization and thermodynamic estimates of methylene blue adsorption from aqueous solution onto coffee husk (Coffee arabica) activated carbon.** Environmental Research, v. 236, p. 116735, 2023.

DICKHOUT, J. M. et al. **Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 487, p. 523–534, 2017.

EL-HENDAWY, A. A. et al. **Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks.** Journal of Analytical Applied Pyrolysis, v. 82, n. 2, p. 272-278, 2008.

EUSTÁQUIO, H. S.; ROSSONI, H. A. V. **Revisão sistemática de literatura sobre otimização operacional e padronização das atividades das estações de tratamento de águas residuárias.** Brazilian Journal of Development, 2022.

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, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, B.; OLIVEIRA, R.; SANTOS, M. **Regeneration of coffee grounds after methylene blue adsorption for subsequent reuse.** Environmental Science and Pollution Research, v. 28, n. 10, p. 12283-12293, 2021.

FIGUEIRÓ, S. D. et al. **On the physic-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan – collagen films.** Elsevier Applied Science, v. 56, n. 3, p. 313–320, 2004.

FIRMINO, A. F.; SANTOS, M. C.; PEREIRA, L. R.; MOREIRA, D. A. **Efeito da granulometria na eficiência dos processos de adsorção.** Revista de Engenharia Ambiental, v. 21, n. 4, p. 322-334, 2017.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias.** 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GADD, G. M.; WHITE, C. **Microbial Treatment of Metal Pollution - A Working Biotechnology?** Trends in Biotechnology, v. 11, n. 10, p. 353-357, 1993.

GAO, W.; LIU, Y.; HOU, L.; WANG, B. **Enhanced adsorption of phenol onto activated carbon: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies.** Separation Science

and Technology, v. 56, n. 1, p. 108-121, 2021.

GAVIRIA-ARROYAVE, M. I.; OSORIO-ECHAVARRÍA, J.; GÓMEZ-VANEGAS, N. A. **Evaluación del escalamiento de un reactor para el tratamiento de efluentes textiles usando Bjerkandera sp.** Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, v. 88, p. 80-90, 2018.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias.** 3ª ed. México: CECSA, 1998.

GEORGIN, J.; MARQUES, B. S.; PERES, E. C. et al. **Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (Bertholletia excelsa).** Water Science and Technology: Water Supply, v. 77, n. 5–6, p. 1612–1621, 2018.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** Vol. 4. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.

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

HÄRDITTE, R.; DÜRR, S.; KLAUS, C. **Laser diffraction particle size analysis: Principles and applications.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 271, p. 44-61, 2019.

HAQUE, S.M.D.; NAHAR, N.; SAYEM, M.D, S. **Industrial water management and sustainability: Development of SIWP tool for textile industries of Bangladesh.** Water Resources and Industry, v. 25, 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** Chemical Engineering Journal, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1999.

HOSSAIN, L.; KHAN, M.S. **Blue and grey water footprint assessment of textile industries of Bangladesh.** In: Proceedings of 5th International Conference on Chemical Engineering, 2017, p. 437–449.

ICO (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION). Historical Data on the Global Coffee Trade. 2021.

JAWAD, A. H. et al. **Numerical desirability function for adsorption of methylene blue dye by sulfonated pomegranate peel biochar: Modeling, kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism study.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 38, n. 7, p. 1499–1509, 2021.

JAWAD, A.H.; ABDULHAMEED, A.S. **Statistical modeling of methylene blue dye adsorption by high surface area mesoporous activated carbon from bamboo chip using KOH-assisted thermal activation.** Energy, Ecology & Environment, v. 5, n. 6, p. 456–469, 2020.

JAWAD, A.H.; HUM, N.N.M.F.; FARHAN, A.M. et al. **Biosorption of methylene blue dye by rice (*Oryza sativa* L.) straw: adsorption and mechanism study.** Desalination and Water Treatment, v. 190, p. 322–330, 2020.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S.Y. **Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KHRAISHEH, M. A.; AL-DEGS, Y. S. **Adsorption Mechanisms of Dyes: A Review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 3, p. 103838, 2020.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas técnicas no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KWOCZYNSKI, Z.; ČMELÍK, J. **Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process.** Journal of Cleaner Production, v. 280, p. 124302, 2021.

LEE, B. et al. **Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO₂ suspension.** Environmental Engineer Science, v. 16, n. 3, p. 165-175, 1999.

MACIEL, F. S.; AREIAS, I. O. R.; HOLANDA, J. N. F. de. **Valorization potential of coffee grounds waste as a renewable pore-forming agent to produce low-cost porous ceramic support.** Research, Society and Development, v. 12, n. 2, p. e22612240023, 2023.

MALIK, D. S.; JAIN, C. K.; YADAV, A. K. **Removal of heavy metals from emerging**

cellulosic low-cost adsorbents: a review. Applied Water Science, v. 7, p. 2113-2136, 2017.

MARTINS, L. G.; LIMA, E. M. **Aplicação de cascas de frutas como adsorventes naturais para a remoção de poluentes em águas contaminadas.** Environmental Technology & Innovation, v. 10, p. 123-131, 2018.

MARTINS, C.; LIMA, D. **Sustainable reuse of spent coffee grounds for adsorption of methylene blue dye: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies.** Journal of Cleaner Production, v. 262, p. 121289, 2020.

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.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery.** McGraw-Hill Education, 2013.

MENEZES, M. M.; DE BORBA, A. E. S.; FERNANDES, J. B.; COSTA, R. M.; e CARVALHO, L. F. **Adsorção de fármacos sobre carvão ativado: influência do pH da solução.** Revista de Química Industrial, v. 96, n. 1, p. 43-50, 2020.

MOREIRA, C. F. **Adsorção do corante têxtil azul de metileno usando como adsorvente a casca da castanha do Brasil (Bertholletia excelsa H.B.K.).** Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química – Universidade Federal do Pampa, 2021.

MUHAMMAD, Z. et al. **Biodegradation of synthetic dyes: a review.** Journal of Environmental Health Science and Engineering, v. 20, n. 2, p. 1011–1028, 2022.

NAIDU, A.; CHADRAPRABHA, M. N.; KANAMADI, R. D.; et al. **Adsorption of methylene blue and amaranth on to tamarind pod shells.** Journal of Biochemical Technology, v. 3, n. 5, p. 189–192, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

NASCIMENTO, R.J.M. et al. **Elucidating the adsorption mechanism of Rhodamine**

B on mesoporous coconut coir-based biosorbents through a non-linear modeling and recycling approach. Environmental Science and Pollution Research, v. 29, n. 53, p. 79920-79934, 2022.

Nascimento, N. N. R. **Valorização de resíduo agroindustrial de café para produção de biochar: uso como adsorvente na remoção do corante azul de metileno.** TCC, Universidade Federal de Campina Grande, 2022.

NETHAJI, S. et al. **Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from Borassus aethiopum flower biomass.** Journal of Hazardous Materials, v. 181, p. 271–280, 2010.

OLIVEIRA, L. H. A. M. de; BARBOZA, P. R. P.; LUNA, S. T. K. F.; SILVA, R. N. F. da; NEVES, G. A. **Characterization of carbonaceous materials by X-ray diffraction.** Materials Research, v. 18, n. 6, p. 1219-1226, 2015.

OLIVEIRA, O. X.; FERREIRA, A. L. de O.; DA SILVA, G. F. de Sousa; K. S. M. G. **Influence of temperature on Amoxicillin removal using coffee grounds as adsorbent: Influência da temperatura na remoção da Amoxicilina usando borras de café como adsorvente.** Studies in Engineering and Exact Sciences, v. 3, n. 4, p. 611–619, 2022.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocelulosic materials—three independent reactions model.** Fuel and Energy Abstracts, v. 40, n. 5, p. 340, 1999.

PARADKAR, M. M.; IRUDAYARAJ, J. **Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR–ATR spectroscopy.** Food Chemistry, v. 78, n. 2, p. 261–266, 2002.

PAULINO, B. N. et al. **Coffee silverskin: a possible source of dietary fiber for the development of new functional foods.** Journal of Food Science and Technology, v. 56, n. 2, p. 679–688, 2019.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes Têxteis, uma revisão.** Holos, Ceará, v. 5, p. 98-106, 2013.

PENHA, A. V. S.; MOURA, K. O.; PAZ, G. L. **Tratamento de águas residuais: uma**

revisão sobre adsorção do corante preto de amido 10B. Revista Virtual de Química, v. 13, n. 2, p. 581-592, 2021.

PEREIRA, Ana Luiza Costa et al. **Análises físico-químicas de águas residuárias provenientes do processo de queima de pneus inservíveis.** Revista Engenharia na Agricultura, v. 26, n. 2, p. 171-177, 2018.

PEREIRA, E.; SOUSA, F.; ALVES, L. **Coffee waste as a low-cost adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions.** Journal of Environmental Management, v. 232, p. 858-867, 2019.

PIETRZYK, P. et al. **Green composites based on volcanic red algae Cyanidiales, cellulose, and coffee waste biomass modified with magnetic nanoparticles for the removal of methylene blue.** Environmental Science and Pollution Research, v. 30, n. 22, p. 62689–62703, 2023.

PIRES, Pedro Francisco Bussad; GEWANDSZNAJDER, Mayra Rangel. **Identificação e avaliação de oportunidades para a valorização da borra do café no município do Rio de Janeiro,** 2020.

PUJOL, D. et al. **A composição química dos resíduos de café esgotados. Culturas e Produtos Industriais,** v. 50, p. 423-429, 2013.

RAGAUSKAS, A. J.; HUANG, F. **Chemical pretreatment techniques for biofuels and biorefineries from softwood.** 1. ed. Berlin: Springer, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A useful adsorption isotherm.** The Journal of Physical Chemistry, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959.

RIBEIRO, J. S. et al. **Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using DRIFTS.** Journal of Food Quality, v. 33, n. 2, p. 212–227, 2010.

RODRIGUES, F.; OLIVEIRA, G. **Coffee grounds as a sustainable adsorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, v. 426, p. 127853, 2022.

RONDON, G. G.; MARCONDES, M. A.; SOUZA, V. A. F.; ITAYA, N. M.; GONÇALVES, A. M. M. **Implantação de sistema de aproveitamento de água pluvial**

para fins não potáveis em residências na cidade de São Paulo. Atas de Saúde Ambiental - ASA (São Paulo, Online), v. 3, p. 60-65, 2015.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption.** Journal of Environmental Management, v. 70, p. 157-164, 2004.

ROUSHANI, M.; SAEDI, Z.; BAGHELANI, Y. M. **Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH₂ metal organic framework.** Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v. 7, p. 89–96, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** 1. ed. John Wiley & Sons, 1984.

SAHINKAYA, E.; SAHIN, A.; YURTSEVER, A.; KITIS, M. **Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater.** Journal of Environmental Management, v. 222, p. 420–427, 2018.

SALAZAR-RABAGO, J. J.; LEYVA-RAMOS, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; et al. **Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (Pinus durangensis) sawdust: effect of operating conditions.** Sustainable Environment Research, v. 27, n. 1, p. 32–40, 2017.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. **Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives.** Process Safety and Environmental Protection, v. 143, p. 138-163, 2020.

SAMUEL, K. J. et al. **Material and process selection for biosorption.** The Handbook of Environmental Chemistry, p. 241–259, 2020.

SANTOS, H.; SILVA, M.; COSTA, P. **Reuse of spent coffee grounds as adsorbent for the removal of methylene blue from wastewater.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 1, p. 102902, 2019.

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.

SAUFI, H.; ALOUANI, M. E.; ARIDE, J.; TAIBI, M. H. **Biossorção de rodamina B a partir de solução aquosa usando pós de Eichhornia crassipes: estudos isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos.** Chemical Data Collection, v. 25, 2020.

SHARMA, P.; BANSAL, R. C. **Kinetic modeling of heavy metal adsorption on multi-walled carbon nanotubes: A comparative study of pseudo-first and pseudo-second order kinetic models.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 4, p. 103978, 2020.

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

SILVA, J.; SOUSA, A.; TORRES, B. **Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions using coffee grounds: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies.** Journal of Molecular Liquids, v. 309, p. 113101, 2020.

SILVA, T. S. et al. **Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue adsorption from water by Mytella falcata waste.** Environmental Science and Pollution Research, v. 24, n. 24, p. 19927–19937, 2017.

SINGH, J. K.; VERMA, N. **Theory, molecular, mesoscopic simulations, and experimental techniques of aqueous phase adsorption.** In: Singh, J. K.; Verma, N. (eds). Aqueous phase adsorption: theory, simulations, and experiments, 1. ed., capítulo 1, Boca Raton: Taylor & Francis/CRC Press, 2019.

SOARES, L. S.; MORIS, V. A. D. S.; YAMAJI, F. M.; PAIVA, J. M. F. D. **Utilização de resíduos de borra de café e serragem na moldagem de briquetes e avaliação de propriedades.** Revista Matéria, v. 20, p. 550-560, 2015.

SOUSA, L.; VIEIRA, R.; PEREIRA, S. **Reusability of coffee waste for the adsorption of methylene blue: A sustainable approach.** Chemosphere, v. 273, p. 129625, 2021.

TANAKA, K. et al. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research, v. 34, n. 1, p. 237-333, 2000.

TANG, R.; DAI, C.; LI, C. et al. **Removal of methylene blue from aqueous solution**

using agricultural residue walnut shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. Journal of Chemistry, v. 2017, p. 1–10, 2017.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. et al. **Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review.** Water Research, v. 120, p. 88–116, 2017. PubMed PMID: 28478298.

UDDIN, M. K. et al. **Pyrolysis of rubber seed pericarp biomass treated with sulfuric acid for the adsorption of crystal violet and methylene green dyes: an optimized process.** International Journal of Phytoremediation, v. 25, n. 4, p. 393–402, 2022.

UDDIN, M. T.; RAHMAN, M. A.; RUKANUZZAMAN, M. et al. **A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions.** Applied Water Science, v. 7, n. 6, p. 2831–2842, 2017.

VAMVUKA, Despina; SFAKIOTAKIS, Stelios. **Combustion behaviour of biomass fuels and their blends with lignite.** Thermochemica Acta, v. 526, n. 1–2, p. 192–199, 2011.

VAN VLACK, Lawrence H. **Propriedades dos materiais cerâmicos.** E. Blucher, 1973.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4. ed. Editora UFMG, 2014. 472 p.

XAVIER, Lais Figueredo; LISBOA, T. S.; LULA, Ivana. **Reaproveitamento da borra de café na obtenção de biodiesel e de carvão ativado para tratamento de rejeitos industriais têxteis.** Scientia Amazonia, v. 6, n. 2, p. 91-108, 2017.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A. **Removal of amoxicillin from contaminated water using NH₄Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration.** Chemical Engineering Journal, v. 236, p. 538–544, 2014.

YUAN, J.-H.; XU, R.-K.; ZHANG, H. **The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures.** Bioresource Technology, v. 102, n. 3, p. 3488–3497, 2011. PubMed PMID: 21112777.

ZHENG, Z. et al. **Decolorization of polymeric dyes by a novel penicillium isolate.**
Process Biochemical, v. 34, p. 31–37, 1999.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments.** Wiley-VCH, 2003.