



DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO ATIVADO DA BORRA DE CAFÉ E AVALIAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE PRESENTE EM EFLUENTE TÊXTIL DE JEANS

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/conresol.6.23.XII-011>

Renata Colombo (*), Milla Araújo de Almeida

* Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo. E-mail: renatacolomb@gmail.com

RESUMO

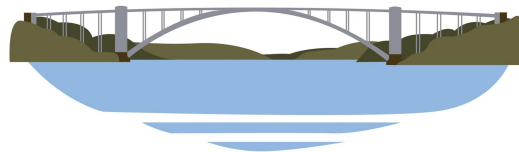
Nas últimas décadas, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com foco na reutilização ou reciclagem dos resíduos agroindustriais. O processamento da biomassa residual, além de minimizar os atuais impactos socioambientais, podem gerar produtos de valor agregado. Apesar de muitas biomassas já terem rotas de aproveitamento, alguns destes resíduos como, por exemplo, a borra de café, ainda não possuem processos implantados em larga escala. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi utilizar a borra de café no desenvolvimento de carvão ativado e avaliar a sua eficiência no tratamento de efluentes têxteis de jeans. O material carbonáceo foi produzido por combustão em mufla à 300°C, por 1 hora, sob atmosfera estática e utilizando cloreto de zinco com agente ativante. O material produzido foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a sua capacidade em adsorver corantes de efluente da indústria têxtil de jeans foi verificada utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O difratograma mostrou que a estrutura do material obtido é compatível com a de carbono amorfo, confirmando a oxidação da matéria orgânica e mineral. A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou a presença de carbono puro em sua composição e superfície com poros, reentrâncias e galerias. Na avaliação da capacidade de adsorção de corantes do efluente têxtil de jeans, Freundlich foi o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais apresentando $K_F = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ (mgg}^{-1}) \text{ (Lmg}^{-1})^{1/n}$. De acordo com a adsorção do índigo blue obtida com o material carbonáceo desenvolvido, o mesmo é capaz de remover o corante à limites de cor que atendem os parâmetros previstos em legislação. Esse estudo demonstrou que a produção de materiais carbonáceos a partir da borra de café pode ser uma rota viável de aproveitamento destes resíduo, e que estes os adsorventes produzidos possuem potencial de serem utilizados no tratamento de efluentes têxtil contendo índigo blue.

PALAVRAS-CHAVE: adsorvente, resíduo sólido, biomassa, índigo blue, efluente têxtil.

ABSTRACT

In recent decades, several studies have been developed focusing on the reuse or recycling of agro-industrial waste. The processing of residual biomass, in addition to minimizing current socio-environmental impacts, can generate value-added products. Although many biomass already have routes for large-scale use, some of these residues, such as coffee grounds, do not yet have processes implemented. In this way, the objective of this work was to use coffee grounds in the development of activated charcoal and to evaluate its efficiency in the treatment of textile effluents from jeans. The carbonaceous material was produced by combustion in a muffle at 300°C, for 1 hour, under static atmosphere and using zinc chloride as an activating agent. The material produced was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and its ability to adsorb dyes from effluent from the jeans textile industry was verified using the Langmuir and Freundlich isotherm models. The diffractogram showed that the structure of the material obtained is compatible with that of amorphous carbon, confirming the oxidation of organic and mineral matter. Scanning electron microscopy analysis showed the presence of pure carbon in its composition and surface with pores, recesses and galleries. In the evaluation of the dye adsorption capacity of the jeans textile effluent, Freundlich was the model that best adjusted to the experimental data, presenting $K_F = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ (mgg}^{-1}) \text{ (Lmg}^{-1})^{1/n}$. According to the adsorption of indigo blue obtained with carbonaceous material developed, it is capable of removing the dye to color limits that meet the parameters provided for in legislation. This study demonstrated that the production of carbonaceous materials from coffee grounds can be a viable route for the use of this residue, and that the produced adsorbents have the potential to be used in the treatment of textile effluents containing indigo blue.

KEY WORDS: adsorbent, solid waste, biomass, indigo blue, textile effluent.



INTRODUÇÃO

O desenvolvimento agrícola e industrial juntamente com a expansão demográfica, ocorridos nas últimas décadas, tem promovido o aumento na produção de resíduos de diversas matrizes. A gestão ineficaz destes resíduos gera impactos socioambientais, tais como, propagação de doenças e contaminação do meio ambiente. Se estes resíduos, no entanto, forem tratados corretamente e/ou reaproveitados podem contribuir com uma economia circular e um ciclo de vida sustentável (1,2).

No Brasil, diversas classes de resíduos estão descritas na Política Nacional de Resíduos Sólidos, entre eles estão os resíduos industriais, gerados pelos processos produtivos e instalações industriais, e os agrossilvopastoris, produzidos pelas atividades agropecuárias e silviculturais, incluindo os insumos utilizados nessas atividades (3).

Estas duas classes de resíduos, denominadas genericamente de resíduos agroindustriais, são produzidas em larga escala no Brasil e no mundo e grande parte destes resíduos consiste em biomassa. A estimativa de produção agrícola mundial em 2020 foi de aproximadamente 7,26 Gt com um volume de resíduos de biomassa vegetal alcançando a ordem de 140 Gt. A produção agrícola brasileira correspondeu 255,4 milhões de toneladas desse montante (4,5).

Apesar das efetivas e potenciais aplicações das biomassas muitas delas como, por exemplo, a borra de café ainda não possuem rotas que aproveitem o montante produzido ou as tecnologias existentes ainda possuem limitações, desafios técnicos e/ou elevados custos de investimento inicial (6,7).

Estudos mostram que os materiais carbonáceos produzidos a partir destes resíduos apresentam eficiência no processo de adsorção de diversas substâncias, tais como, derivados do petróleo, metais pesados, biocidas, fármacos, corantes e outros (8,9). Devido a estas características, diversas biomassas residuais têm sido utilizadas para a produção de materiais adsorventes (carvão ativado e nanocompósitos) e suas eficiências vem sendo testadas em diversas aplicações (10,11).

Dentre as aplicações dos materiais adsorventes está o seu uso no tratamento de águas e efluentes. O lançamento dos efluentes industriais nos corpos hídricos, sem o devido tratamento, são uma das principais fontes de poluição das águas atualmente (8,9).

Dados divulgados mostram que o setor têxtil, por exemplo, é um dos maiores geradores de efluentes industriais, produzindo cerca de 80-400 L de águas residuárias para cada quilo de tecido produzido (12,13). Estima-se que cerca de 10-30% dos efluentes gerado é lançado em águas naturais sendo que esses valores dependem das legislações ambientais que variam em cada país (8,14).

As características destes efluentes industriais dependem da tecnologia de produção utilizada, dos tipos de fibras e produtos químicos empregados, mas sabe-se que a nocividade significativa destes efluentes está relacionada à elevada carga orgânica (DBO de aproximadamente 1.135 mg O₂/L e DQO de cerca de 3.380 mg O₂/L), salinidade e presença de substâncias tóxicas, como os corantes. Para a indústria do jeans cerca de 5 a 20% do corante índigo blue não é fixado às fibras durante as etapas de tingimento estando presente nas águas residuárias (15).

Para as indústrias que realizam o tratamento de seus efluentes, incluindo a de jeans, os processos mais empregados atualmente ainda são os do tipo primário (físico-químico) e/ou secundário (biológico). Dentre as etapas do tratamento primário, está a filtração do efluente por um material adsorvente (8).

O desenvolvimento de gestões sustentáveis da água, eliminando e/ou reduzindo desejos e poluição, bem como, de produções sustentáveis, que priorize a reciclagem e reuso dos produtos e resíduos ao longo do seu ciclo de vida são pautas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização Mundial da Saúde (16,17) e foi o foco deste trabalho.

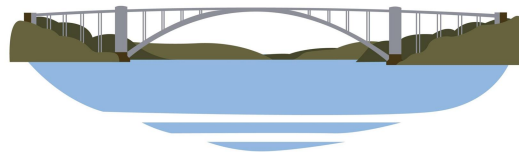
OBJETIVOS

Desenvolvimento de carvão ativado a partir da biomassa de borra de café e avaliação de sua eficiência na adsorção do corante têxtil índigo blue.

METODOLOGIA

Materiais

A borra de café utilizada neste estudo foi proveniente dos resíduos produzidos pela máquina de café expresso modelo Vienna Plus (Saeco, São Paulo, SP, Brasil) e os grãos utilizados foram da variedade arábica (*Coffea arabica*). Os resíduos foram coletado diariamente, seco sob fluxo de ar em temperatura ambiente e, após completa secagem, foi armazenado em ambiente seco e ao abrigo da luz.



A eficiência de adsorção do corante têxtil índigo blue foi avaliada utilizando efluente têxtil real, obtido pela empresa fabricante de corantes de jeans DYSTAR (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil). A composição descrita para o efluente desta empresa consiste em dispersante Sera Sperse, hidróxido de sódio, índigo blue e ditionito de sódio.

Processos de produção do carvão ativado

Seguindo as metodologias descritas na literatura a primeira etapa do processo foi a secagem da borra do café em estufa a temperatura de 110 °C até peso constante (aproximadamente 6 horas) (11,18). A biomassa seca obtida foi então submetida a ativação e carbonização em mufla.

Para o processo de ativação, 2 gramas do agente ativante cloreto de zinco ($ZnCl_2$) foram misturados com volume de água suficiente para a sua dissolução (cerca de 20 mL). Posteriormente esta solução foi incorporada a 10 g de biomassa seca de café e a mistura levada para estufa a temperatura de 110 °C até completa evaporação da água e impregnação do agente ativante na biomassa. O material seco foi triturado em almofariz para eliminação de grumos e homogeneização do material obtido. Por fim, procedeu-se com a carbonização da biomassa impregnada em mufla na temperatura de 300 °C por 1 hora, sob atmosfera estática (19). Após a carbonização, o material foi resfriado, submetido a uma etapa de lavagem com 100 mL de água ultrapura, sob agitação magnética por 1 h e seco sob fluxo de ar a temperatura ambiente. Posteriormente foi peneirado em tamiz de 14 mesh, obtendo-se granulometria inferior a 0,149 mm.

Caracterização do carvão ativado

A caracterização física do material carbonáceo produzido foi realizada por Difração de Raio X (DRX) e Microscopia de Varredura Eletrônica em modo retroespalhado (MEV-EDS). A análise de DRX foi realizada no difratômetro de raios X, modelo Empyrean, com passo de 0,02 graus, varrendo os ângulos de 10 ° até 90 °, com tempo de medição de 90 s por passo e utilizando a radiação de Cu-K α . As medições ocorreram na forma de pó e em triplicata. A análise por MEV-EDS foi conduzida em triplicata usando um microscópio eletrônico de varredura de bancada Hitachi 3000.

Teste de eficiência na adsorção do corante índigo blue

A eficiência de adsorção foi avaliada definindo inicialmente o melhor tempo de contato entre o carvão ativado e o efluente têxtil, para remoção eficaz da cor do efluente. Neste estudo, misturou-se 3 gramas do carvão com 35 mL do efluente têxtil e submeteu-se a mistura à agitação magnética com 160 rpm, por 1 h e sob temperatura ambiente. O estudo foi conduzido com cinco tempos de adsorção (5, 30, 35, 45 e 60 minutos), que foram definidos através de testes prévios.

Após a definição do melhor tempo de contato, foi realizada uma avaliação quantitativa da eficiência de aplicação do carvão ativado no tratamento do efluente, utilizando os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir. Para cada um dos experimentos 3 gramas do carvão foi misturado com 35 mL do corante diluído e a mistura submetida a agitação magnética, a 200 rpm, por 1 h, à temperatura ambiente. Quatro diferentes diluições do corante industrial com água (1:1; 1:2; 1:5 e 1:10 e 1:50 v/v) foram utilizadas.

Tanto para o estudo do tempo ótimo de adsorção quanto das isotermas, as amostras do efluente antes e depois da agitação com o carvão foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis DR 5000™ utilizando comprimento de onda de 455 nm. A cubeta utilizada foi de quartzo com caminho óptico de 2 mm. Todos os testes foram feitos em triplicata e os resultados processados em função da resposta de transparência.

RESULTADOS

Produção e caracterização do carvão ativado

A carbonização da borra de café em mufla, à 300°C, por 1 hora, em atmosfera estática e utilizando cloreto de zinco como agente ativante, produziu um material homogêneo, de coloração escura, típico de cinzas com alto teor de carbono, demonstrando-se adequada para o processo de produção de carvão vegetal a partir desta biomassa (Figura 1).

O carvão ativado produzido apresentou partículas com granulometria compatíveis com carvão ativado pulverizado (menor que a malha 80 mesh = 0,18 mm de abertura). Com base na matéria-prima previamente seca, o rendimento médio obtido foi de $67,4 \pm 1,3$ %.

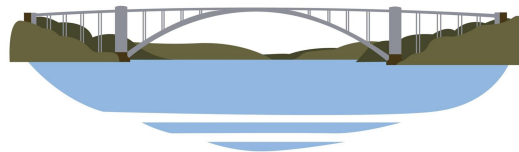


Figura 1: Carvão ativado produzido a partir da carbonização da borra de café com cloreto de zinco

O difratograma do carbono apresentou uma estrutura de carbono amorfo, confirmando a oxidação da matéria orgânica e mineral presente na borra de café (Figura 2)

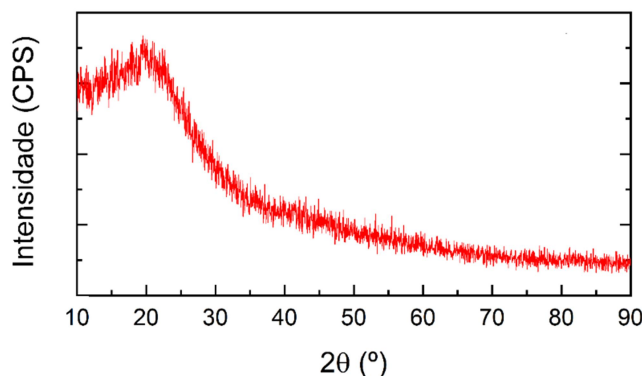


Figura 2: Difratograma para o carvão de borra de café ativado com cloreto de zinco

A análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou a presença de carbono puro em sua composição e superfície com poros, reentrâncias e galerias. A não detecção dos elementos zinco e cloro, presentes na composição do agente ativante, juntamente com a morfologia observada no carvão levam a hipótese de que o cloreto de zinco atuou na formação de mesoporos e foi lixiviado durante a etapa de lavagem do adsorvente, sem ficar aderido na estrutura de carbono, ou estes elementos estão associados à estrutura carbonácea na forma de nanopartículas, não detectadas por MEV-EDS.

Capacidade de adsorção do carvão ativado

A curva de transparência do efluente *versus* tempo de contato com o carvão mostrou que a remoção de cor foi considerável durante os 5 minutos de contato, alcançando taxa de $86,2 \pm 0,15$ %. Após este tempo o processo de adsorção tendeu a entrar em equilíbrio alcançando a taxa máxima de $96,5 \pm 0,43$ % com 60 minutos de contato. O ponto de inflexão da curva definiu o tempo de 6 minutos como tempo ótimo de contato entre efluente e carvão.

A escala de Pt-Co L^{-1} apontou que estes 6 minutos de contato é capaz de reduzir a cor do efluente (Figura 2) para níveis correspondendo a $0,060 \pm 0,004$ Pt-Co L^{-1} . Este valor encontra-se abaixo de 75 e 15 Pt-Co L^{-1} , limites preconizados pela resolução CONAMA nº 357/2005 e pela Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (20,21).

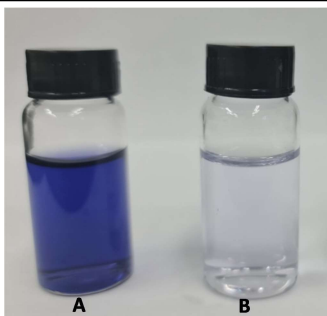


Figura 2: Coloração do efluente da indústria têxtil de jeans: (a) antes do processo de adsorção e (b) após a adsorção no carvão produzido em mufla ativado com cloreto de zinco

O ajuste dos dados experimentais de adsorção, utilizando as isotermas, mostrou que o coeficiente de correlação do modelo de Freundlich ($R^2=0,8439$) foi mais adequado do que de Langmuir ($R^2 = 0,4039$). Isso demonstra que o adsorvente produzido possui superfície heterogênea e que as interações entre o carvão ativado e os corantes ocorrem através de adsorção em multicamadas.

Essa hipótese é corroborada pelo formato sigmoidal da curva da quantidade de corante adsorvida no carvão (q_e) versus as concentrações do adsorvato no equilíbrio (C_e) desta interação.

Gráficos sigmoidais correspondem a interações entre adsorvente - adsorvato do Tipo V (22) e S2 (23). A classificação V demonstra que o carvão contém macro e mesoporos e as interações entre este adsorvente com os corantes são fracas. A classificação do Tipo S2 indica que a interação do carvão com os corantes são mais fracas, pois a superfície deste adsorvente tem mais afinidade com outras moléculas presentes no efluente e que interações das moléculas das substâncias presentes no efluente também possuem interações mais fortes do que carvão com os corantes.

A constante de Freundlich K_F indicou que a capacidade máxima de adsorção do carvão é de $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ (mgg}^{-1})^{1/n}$. Para a constante $1/n$, o valor de 1,75 demonstrou que o carvão possui uma superfície não tão heterogênea.

CONCLUSÕES

Conclui-se que a borra de café é uma biomassa em potencial para a produção de carvão ativado, produzindo um material com características morfofisiológicas adequadas para aplicação como adsorvente.

Conclui-se também que o adsorvente produzido a partir deste resíduo agroindustrial pode ser uma alternativa viável e sustentável para o tratamento de efluentes da indústria têxtil do jeans, no quesito de remoção de cor (corante índigo blue) à níveis que atendem a legislação brasileira.

Essa rota de aproveitamento, além de gerar economia circular e um ciclo de vida sustentável para este resíduo orgânico da indústria do café, gera um produto com valor agregado e capaz de tratar efluentes industriais, minimizando a poluição hídrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Santos, F.; Eichler, P.; Machado, G.; Mattia, J.; Souza, G. **By-products of the sugarcane industry. Sugarcane Biorefinery**, Chapter 2, p. 21-48, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814236-3.00002-0>.
2. Swain, M. R., Mohanty, S. K. **Bioethanol Production from Food Crops**. Bioethanol Production from Food Crops. p. 45-59, 2019. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-00234-3>.
3. Brasil, Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605**, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
4. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção Agrícola Municipal (PAM). 2020**. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=destaques>>. Acesso em: outubro de 2022.
5. Vaz Jr, S. **Documentos 31: Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Uma abordagem sustentável**. Embrapa Agroenergia, 2010.
6. Ingraio, C.; Arcidiacono, C.; Bezama, A.; Ioppolo, G.; Winans, K.; Koutinas, A.; Gallego-Schmid, A. **Sustainability issues of by-product and waste management systems, to produce building material commodities: A comprehensive review of findings from a virtual special issue**. Resources, Conservation and Recycling, v. 146, p. 358–365, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.04.001>.
7. Carvalho, E. H. S.; Cuba, R. M. F., Teran, J. C. **Caffeine removal by activated carbon from coffee grounds**



- with alternative activation in aluminum capsules.** *Periódico Tchê Química*, v. 16, n. 31, p. 84-88, 2019.
8. Gupta, V. K.; Ali, I.; Saleh, T. A.; Nayak, A.; Agarwal, S. **Chemical treatment technologies for waste-water recycling: an overview.** *RSC Advances*, v. 2, n. 16, p. 6380–6388, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ra20340e>.
 9. Raymundo, A. S. Zanarotto R., Belisário, M. Pereira, M. G., Ribeiro, J. N., Ribeiro, A.V.F.N. **Evaluation of sugar-cane bagasse as bioadsorbent in the textile wastewater treatment contaminated with carcinogenic congo red dye.** *Braz. Arch. Biol. Technol., Curitiba*, v. 53, n. 4, p. 931-938, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132010000400023>.
 10. Azouaou, N.; Sadaoui, Z.; Djaafri, A.; Mokaddm, H. **Adsorption of cádmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, p. 126-134, 2010.
 11. Wen, X. **Large-Scale Converting Waste Coffee Grounds into Functional Carbon Materials as High-Efficient Adsorbent for Organic Dyes.** *Bioresource Technology*, v. 272, p. 92–98, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.011>.
 12. Conceição, V., Freire, F. B., Carvalho, K. Q. **Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption.** *Maringá*, v. 35, n. 1, p. 53-58, 2013. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.13091>
 13. Morali, E. K., Uzal, N., Yetis, U. **Ozonation pre and post-treatment of denim textile mill effluents: Effect of cleaner production measures.** *Journal of Cleaner Production*, v. 137, p. 1–9, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.059>
 14. Manu, B. **Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater.** *Coloration Technology*, v. 123, n. 3, p. 197–202, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x>
 15. Quiñonez, E. F. M., Morales, J. E. T., Mina, M. G. C. **Photochemical Treatment of Blue-Indigo Using a TiO₂-Sunlight System in Heterogeneous Conditions.** *Chemistry. Proceedings*, v. 2, n. 19, p. 1-5, 2020. <https://doi.org/10.3390/ECCS2020-07526>
 16. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2016.** Dados, v. 19, p. 1–7. <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002440/244041por.pdf>
 17. Organização das Nações Unidas (ONU). **Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, 2015.** Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030>> Acesso em 09 de dezembro de 2022.
 18. Yuliusman N. **Production of Activated Carbon from Coffee Grounds Using Chemical and Physical Activation Method.** *Advanced Science Letters*, v. 23, n. 6, p. 5751–5755, 2017. <http://dx.doi.org/10.1166/asl.2017.8822>.
 19. Yusop, M. F. M.; Ahmad, M. A.; Rosli, N. A.; Manaf, M. E. A. **Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 103122, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103122>.
 20. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
 21. Ministério da Saúde (MS). **Portaria No. 2914/2011, 12 de Dezembro de 2011.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
 22. Brunauer, S. **The Adsorption of Gases and Vapours.** Ed. Oxford Univ. Press, London, 1944, 150 p.
 23. Giles, S. N., Macewan, C. H., Nakhwa, T.H., Smit D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** *Journal of the Chemical Society*, v. 1, n. 0, p. 3973–3993, 1960
 - 24.