



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO FINAL DE CURSO

**USO DE BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE PARA RESÍDUOS DE
CROMO (VI)**

AMANARA SOUZA DE FREITAS

João Pessoa – PB
2018

AMANARA SOUZA DE FREITAS

**USO DE BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE PARA RESÍDUOS DE
CROMO (VI)**

Trabalho Final de Curso, apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Química, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção do título de Engenheira Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira

João Pessoa – PB
2018

F866u Freitas, Amanara Souza de.

USO DE BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE PARA RESÍDUOS DE
CROMO (VI) / Amanara Souza de Freitas. - João Pessoa,
2018.

41 f. : il.

Orientação: Andreea Ferreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Adsorvente; Metais tóxicos; Borra de café. I.
Ferreira, Andreea. II. Título.

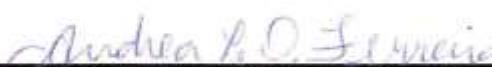
UFPB/BC

AMANARA SOUZA DE FREITAS

**USO DE BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE PARA RESÍDUOS DE
CROMO (VI)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 27 de Dezembro de 2018


Prof. Dr. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira - DEQ/CT/UFPB
(Orientadora)


Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva - DEQ/CT/UFPB
(Avaliador)


Eng. Químico Marcelo da Silva Pedro - UFPB
(Avaliador)

“Don't worry about a thing
'Cause every little thing
Gonna be all right”

Bob Marley.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente à *Deus*, o engenheiro mor, doador da vida, que me fortaleceu em todos os momentos de fraqueza, possibilitando, com que eu chegasse até aqui.

Agradeço à minha família, que sempre me sustentou e me apoiou nesta árdua jornada. Minha mãe, *Silvana Rosio*. Meu pai, *Edmilson Silva* e meu irmão, *Aman Freitas*. Meu eterno amor e gratidão.

Agradeço também aos bons professores, que ao longo desses 5 anos contribuíram para essa conquista. Em especial, à minha orientadora *Andrea Lopes* pelo suporte, e pelos incentivos nos momentos de Stress.

Sou grata, ao meu grande parceiro *Pedro Gomes*, por todo o apoio emocional e mecânico, que me proporcionou nesse último, e mais difícil, ano da graduação.

E aos que, desde o primeiro dia nesta instituição, construíram um laço tão forte de amizade, que se tornaram meus irmãos. Sempre serei grata a todos vocês, meus presentes de E.Q.: *Maria Helena Juvito, Manoel Teodoro, Rayanne Barros, Juliana Ramos, Joice Ferreira, Ailson Lourenço*.

RESUMO

Este trabalho mostra os resultados da adsorção de Cr (VI) utilizando a borra de café como adsorvente. Inicialmente a borra passou por um tratamento para adequação de parâmetros e retira de possíveis interferentes no processo. Em seguida, foram realizados ensaios de banho infinito, com o objetivo de avaliar os efeitos da temperatura e velocidade de agitação no processo de remoção do metal. Os ensaios de adsorção foram realizados sob as temperaturas de 20°C e 30°C, e sob velocidades de agitação de 100 rpm e 200 rpm. Para isso, fixou-se o pH em 3, e a quantidade de adsorvente, em 1g de borra /100mL da solução de cromo, tendo como objetivo atingir altas taxas de remoção. Após 5h, em todos as condições testadas as taxas de remoção foram superiores a 99%, indicando o alto poder adsorvente da borra. Para a avaliação dos parâmetros, verificou-se que a agitação teve influência maior no processo, do que a temperatura. E, entre as configurações testadas, a maior taxa de remoção foi observada com 30°C e 200 rpm. Segundo os parâmetros obtidos pela modelagem de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, a borra de café se mostrou um bom adsorvente para o Cromo (VI). Indicando que o uso da borra de café como adsorvente para o cromo hexavalente é uma ótima alternativa para remoção do metal de resíduos aquosos.

Palavras-chave: Adsorvente; Cromo; Borra de café.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Rendimento do café brasileiro	12
Figura 2- Ciclo de especiação do Cromo no ambiente	14
Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção	16
Figura 4 - Composição da borra de café	20
Figura 5 - Constituição mineral da borra de café	21
Figura 6 - Banho térmico(esquerda) e filtro a vácuo(direita) usados no tratamento	23
Figura 7 - Incubadora de agitação utilizada no experimento.....	24
Figura 8 - Curva de calibração	26
Figura 9 - Avaliação da remoção de Cromo	27
Figura 10 - Avaliação do efeito da agitação na remoção de cromo, na temperatura de 30°C.....	29
Figura 11 - Avaliação do efeito da agitação na remoção de cromo, na temperatura de 20°C.....	30
Figura 12 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção de cromo, com agitação de 100 rpm.....	32
Figura 13 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção de cromo, com agitação de 200 rpm.....	33
Figura 14 - Isoterma de Langmuir.....	34
Figura 15 - Isoterma de Freundlich	35
Figura 16 - Isoterma de Redlich-Peterson	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Dados experimentais com temperatura de 30°C e agitação de 200 rpm	28
Tabela 2 - Dados experimentais com temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm	28
Tabela 3 - Dados experimentais com temperatura de 20°C e agitação de 200 rpm	31
Tabela 4 - Dados experimentais com temperatura de 20°C e agitação de 100 rpm	31
Tabela 5- Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Langmuir.....	33
Tabela 6 - Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Freundlich	34
Tabela 7 - Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Redlich-Peterson	35

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1.	CAFÉ	12
2.2.	CROMO	13
2.3.	PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	14
2.4.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	15
2.4.1.	ISOTERMA DE LANGMUIR.....	16
2.4.3.	ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON	18
2.5.	USO DA BIOMASSA COMO ADSORVENTE	19
2.6.	BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE	20
3.	METODOLOGIA.....	22
3.1.	DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÍONS CROMO (VI)	22
3.2.	TRATAMENTO DA BORRA DE CAFÉ.....	22
3.3.	PARÂMETROS IDEAIS	23
3.3.1.	AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E AGITAÇÃO.....	23
3.4.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	24
4.	RESULTADOS	26
4.1.	CURVA DE CALIBRAÇÃO	26
4.2.	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS	27
4.2.1.	REMOÇÃO.....	27
4.2.2.	AGITAÇÃO.....	28
4.2.3.	TEMPERATURA.....	30
4.3.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	33
4.3.1.	ISOTERMA DE LANGMUIR	33
4.3.2.	ISOTERMA DE FREUNDLICH	34
4.3.3.	ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON	35
5.	CONCLUSÃO	37
6.	REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, grande foi a preocupação dos órgãos governamentais e da comunidade científica com a manutenção da qualidade ambiental. Tal preocupação foi decorrente do demasiado crescimento populacional e aumento da industrialização. Que consequentemente, contribui para uma maior geração e acúmulo, no ambiente, de resíduos contaminados com metais pesados, como o cromo hexavalente.

O cromo apresenta diversas aplicações industriais, incluindo o seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeiras, como pigmentos, inibidor de corrosão (MATOS, 2006). No estado hexavalente, os compostos mais importantes são os cromatos (CrO_4^{2-}) e os dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Esses íons são as bases para importantes sais usados nas indústrias, como cromato de sódio (Na_2CrO_4) e dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), utilizados em eletrodeposição metálica e como catalisadores em vários processos industriais (SILVA, 2008).

De acordo com a Resolução do CONAMA Nº 430 de 13 de maio 2011, é tolerável o descarte de efluentes em recursos hídricos com até $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ de Cr (VI). Os efluentes contendo Cr (VI) possuem alto poder de contaminação necessitando tratamento adequado para posterior destinação final (MUNIZ *et al.*, 2006; DAL MAGRO *et al.*, 2013).

Entre os métodos mais usados na remoção de metais de efluentes industriais, em baixas concentrações, estão inclusos a precipitação química, troca iônica e filtração por membranas (KURNIAWAN et. Al., 2006; FU e WANG, 2011). Porém essas técnicas podem ser muitas vezes ineficientes e dispendiosas. E chegam a gerar resíduos tóxicos contaminados com o metal.

Uma das alternativas para a remoção de metais contaminantes, como o cromo (VI), é a adsorção, destacando-se pela eficiência em remover íons em altas e baixas concentrações, com menor tempo de residência, menor custo operacional e maior facilidade de operação (MARTINS, 2013). A eficácia da adsorção está relacionada com o tipo de adsorvente utilizado. O uso de biomassa como adsorvente vem demonstrando eficácia, materiais ricos em carbonos, resíduos agroindustriais, são os preferidos devido a maior disponibilidade de sítios ativos.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar parâmetros da remoção do metal cromo hexavalente em efluentes sintéticos utilizando borra de café como adsorvente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAFÉ

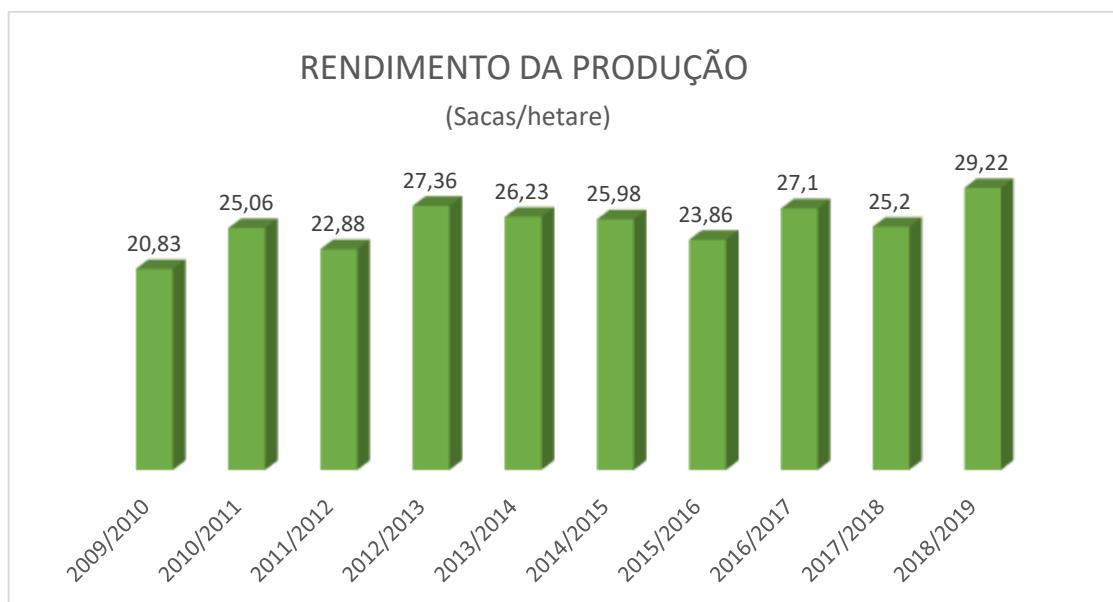
No Brasil são produzidos tanto o café arábica quanto o conilon, sendo o primeiro de uma bebida mais fina e requintada, aroma intenso e uma variedade de combinações de corpo e acidez, representando uma bebida de melhor qualidade; 11 enquanto o segundo apresenta sabor único, menor acidez, maior teor de cafeína e sólidos solúveis (BNDES, 1999).

A projeção da comercialização brasileira de café entre 2018/2019, mostra que a produção de café atingirá um recorde de 60,2 milhões de sacas (60 quilos por saco), equivalente a um aumento de 18% em relação à temporada anterior (USDA, 2018).

O rendimento do café brasileiro para a safra 2018/19 é projetado em um recorde de 29,22 sacas / hectare, um aumento de dezesseis por cento em relação à safra anterior (25,20 sacas / hectare). Isto é principalmente devido a condições climáticas favoráveis na maioria das áreas de cultivo e no ano da bienal ciclo produtivo das árvores arábicas (esperadas no Paraná e no sudeste de Minas Gerais).

A figura 1, ilustra a evolução dos rendimentos do café brasileiro desde a safra 2009/10.

Figura 1- Rendimento do café brasileiro



Fonte: Adaptado, USDA (2018).

Embora a economia tenha aumentado, devido a produção e exportação de café, esse aumento gerou consequências ambientais, tais como, uma grande quantidade de resíduos sólidos. Dentre eles, temos a borra de café que é um resíduo gerado no processo de fabricação de café solúvel.

No processo industrial de fabricação de café solúvel é gerada uma quantidade considerável de borra (para cada tonelada de café é obtida aproximadamente 480 kg de borra), que é considerado como resíduo sólido e pode ser utilizado para gerar energia nas caldeiras industriais (ADANS E DOUGAN, 1985; SOARES *et al.*, 2011).

Devido essa grande quantidade de biomassa gerada, estudos vem sendo realizados utilizando a borra de café como adsorvente em tratamentos de efluentes industriais. A borra de café já vinha sendo utilizada para como matéria prima na produção de carvão ativado, porém, devido ao custo de fabricação tornou inviável economicamente. Assim, o uso da borra, como adsorvente, após um tratamento adequado, vem demonstrando resultados satisfatórios, além do baixo custo.

2.2. CROMO

O cromo é um metal brilhante, muito duro e refratário. Seu ponto de fusão é 1.8570C e o ponto de ebulação, 2.6720 °C; a densidade é 7,2 g/cm³, e o peso atômico, 51,996; o número atômico é 24; a pressão de vapor, de 1mmHg a 1.6160 °C; o estado físico é sólido; é inodoro e não é explosivo nem inflamável. Em baixas temperaturas é inerte devido à formação de uma película de óxido (ATSDR, 2018).

O cromo possui diferentes estados de oxidação, os quais podem variar de -2 e +6. Porém as espécies estáveis, em soluções aquosas, são as formas de Cr (III) e Cr (VI), as quais são caracterizadas por diferentes propriedades físico químicas, reatividade química e bioquímica (KOTÁS e STASICKS, 2000). O Cr (VI) é 100 vezes mais tóxico e 1000 vezes mais mutagênico que o Cr(III) (BARRERA *et al.*, 2008).

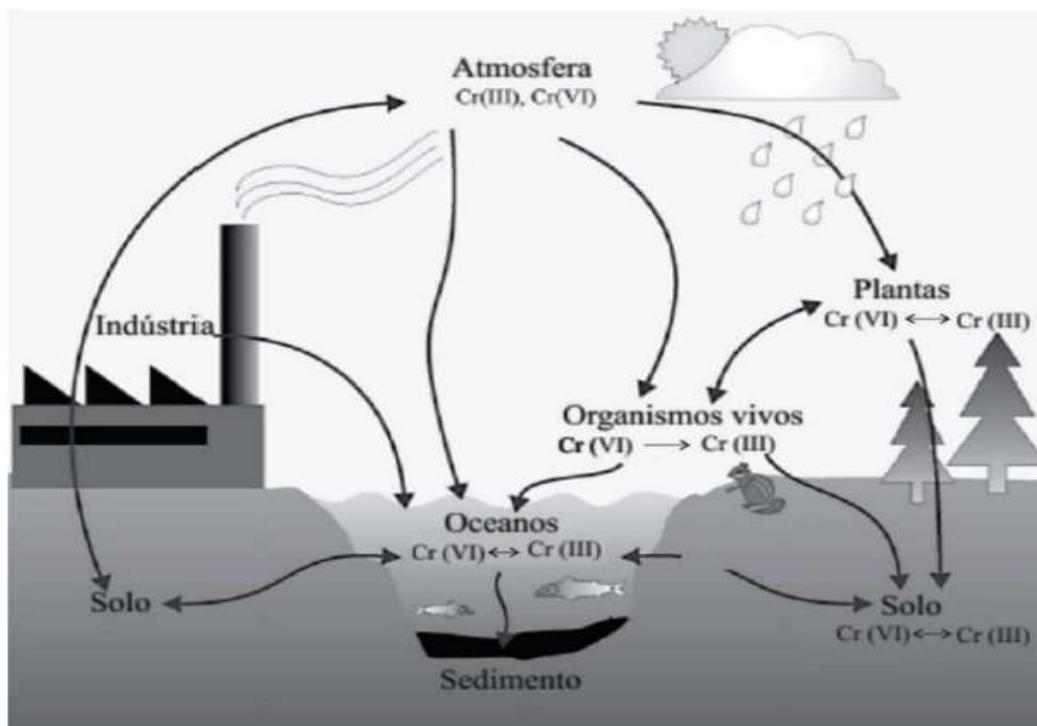
O cromo hexavalente (Cr ⁶⁺) e seus sais, são solúveis em pH biológico sendo tóxico ao homem, animais e plantas. Em pH fisiológico o cromo 6⁺ apresenta-se como íon cromato (CrO₄ ²⁻) que tem similaridade com outros íons de ocorrência natural, (SO₄²⁻ , PO₄³⁻) presentes no meio celular e que são permeáveis a membrana celular. Esta similaridade assegura a estes, maior permeabilidade frente aos canais da membrana

celular o que não se observa nos íons complexos formados pelo cromo na sua forma de Cr³⁺ (ZHANG, 1998).

A produção de compostos de cromo pela indústria química no mundo é da ordem de 107 toneladas por ano, sendo 60-70% usado em ligas, incluindo aço inoxidável, e 15% usado em processos químicos industriais como curtimento de couro, pigmentos e eletroquímica. O seu amplo uso tem transformado o cromo em um sério poluente do ar, solo e água (VEIT *et al.*, 2008; FILHO *et al.*, 2011)

Os compostos de cromo são persistentes no meio ambiente e são caracterizados pela insolubilidade e imobilidade quando comparado com outros metais. A Figura 2, ilustra o ciclo do cromo no ambiente.

Figura 2- Ciclo de especiação do Cromo no ambiente



Fonte: Adaptado de BIELICKA et al., 2005.

2.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

Sorção é um termo aplicado genericamente para caracterizar os processos de absorção e adsorção. A adsorção é um processo passivo e físico-químico de acumulação de um soluto em uma superfície ou interface de um sólido. A operação unitária do fenômeno de adsorção sólido-líquido envolve o contato entre um sólido e um fluido, ocorrendo

transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente, onde as moléculas presentes nesta fase são atraídas para a zona interfacial pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A espécie retida na interface do sólido é denominada adsorbato e o sólido em que o adsorbato se acumula é o adsorvente. A área superficial total disponível deste adsorvente para ocorrer tal fenômeno é um parâmetro fundamental, pois quanto maior a superfície, mais as forças não balanceadas são disponíveis para a adsorção (RAMALHO, 1977). A quantidade total de metal adsorvido normalmente varia entre 5% e 30% da massa de um sólido adsorvente, podendo chegar a 50% (GOMIDE, 1980).

A adsorção, quanto ao seu mecanismo, existe de duas formas: A adsorção física (fisiosorção) e a adsorção química (quimissorção). A maioria dos processos de separação por adsorção ocorrem por adsorção física, na qual ocorrem por forças moleculares fracas, como as forças de Van Der Walls e interações eletroestáticas, como a polarização e dipolo. Essas interações são de longo alcance, porém, são fracas. Por isso, a fisiosorção é um fenômeno reversível em que se observa, geralmente, a deposição em mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas e o equilíbrio é atingido rapidamente (CASTRO, 2009; MARTINS, 2013).

Na adsorção química, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade da ligação e liberação de uma quantidade de energia da ordem de uma reação química (ATKINS, 1999).

Comparando a adsorção com as técnicas convencionais de remoção de Cr (VI), o processo de adsorção é, entre estas alternativas, a mais popular por ser economicamente viável (LI et al, 2009; LAZARIDIS *et al*, 2003), sendo um método eficaz de separação e purificação em um tempo hábil para a aplicação em escala industrial.

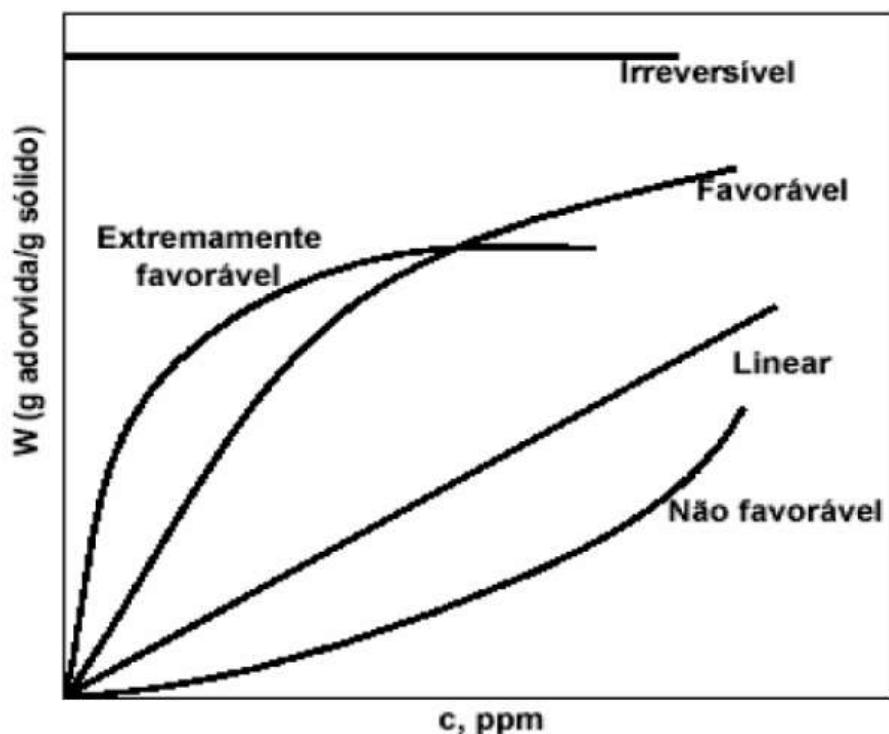
2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação entre a quantidade adsorvida de determinado adsorbato e a concentração de equilíbrio em uma determinada temperatura é conhecida como isoterma de adsorção. (ATKINS, 1999). As isotermas demonstram o comportamento de como o adsorvente efetivamente adsorve as impurezas presentes no efluente e se a purificação desejada pode

ser obtida. O estudo da isotermas permite estimar a quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, assim avaliar economicamente o uso de determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI *et al*, 2004; MARTINS, 2013).

Os estudos de equilíbrio fornecem informações sobre a capacidade de remoção de metais pesados. O valor da capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para o desempenho da biomassa e obter sua caracterização. Algumas das formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 3. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Nas isotermas lineares a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isotermas côncavas indicam processos de adsorção desfavoráveis (GOMES, 2012).

Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Gomes, 2012.

2.4.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1916, por Irving Langmuir e foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos.

A equação de Langmuir (Equação 1) é baseada nas seguintes considerações: (i) Formação de apenas uma monocamada de adsorbato sobre a superfície do sólido; (ii) O processo de adsorção ocorre em sítios localizados, sem nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas; (iii) O adsorvente possui uma superfície com sítios idênticos e energeticamente equivalentes (MARSH *et al*, 2006).

A isoterma de Langmuir aplicada à adsorção de líquidos tem a seguinte forma geral:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{máx}} K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad (1)$$

Onde: Q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de solvente (mg.g^{-1}); $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir, parâmetro relacionado às forças de interação entre o adsorbato e o adsorvente (L.g^{-1}); C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg.L^{-1}).

Linearizando a isoterma de Langmuir, temos:

$$\frac{1}{Q_{\text{eq}}} = \frac{1}{Q_{\text{máx}} K_L C_{\text{eq}}} + \frac{1}{Q_{\text{máx}}} \quad (2)$$

O gráfico linear $\frac{1}{Q_{\text{eq}}}$ vs $\frac{1}{C_{\text{eq}}}$ demonstra a eficácia do modelo de Langmuir para o processo. Pela equação da reta obtida, determinamos como coeficiente angular $\frac{1}{Q_{\text{máx}} * K_L}$ e coeficiente linear $\frac{1}{Q_{\text{máx}}}$.

Assim estimamos as constantes K_L e $Q_{\text{máx}}$, que avaliam a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente.

2.4.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Herbert Max Finley Freundlich (Equação 3) é um modelo empírico que considera adsorção em várias camadas sobre superfícies heterogêneas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce algorítmicamente, à medida que a

superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir (MARTINS, 2013).

A isoterma de Freundlich aplicada à adsorção é representada pela seguinte equação:

$$Q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich (mg.g^{-1}) e n é um parâmetro empírico, um valor adimensional. Indicam a capacidade e a intensidade da adsorção. Um n entre 2 e 10, indica uma isoterma favorável.

A equação é convenientemente usada, em sua forma linear (Equação 4), pela aplicação do logaritmo em seus termos:

$$\log Q_{\text{eq}} = \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} + \log K_F \quad (4)$$

Pela equação da reta obtida, determinamos como coeficiente angular $\frac{1}{n}$ e coeficiente linear $\log K_F$. Ainda hoje esse modelo é considerado um dos que possui melhor ajuste em termos de modelos empíricos (RUTHVEN, 1984; SILVA, 2010).

2.4.3. ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade (HAMEED *et al*, 2008; DOTTO *et al*, 2011). A isoterma de Redlich-Peterson aplicada à adsorção é representada pela seguinte equação:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{K_R C_{\text{eq}}}{1 + a_R C_{\text{eq}}^{\beta_R}} \quad (5)$$

Onde K_R é a constante de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$); a_R é a constante de Redlich-Peterson ($L \cdot mg^{-1}$) e β_R é o expoente de Redlich-Peterson, um valor adimensional entre 0 e 1. Quando $0 < \beta_R < 1$, resulta na isoterma de Langmuir, quando a solução é homogênea:

$$Q_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}} \quad (6)$$

Quando $\beta_R > 1$, resulta na equação de Freundlich, para soluções homogêneas:

$$Q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP}} \quad (7)$$

Linearizando a isoterma de Redlich-Peterson, para $\beta_R = 1$, temos:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_R C_{eq}} + \frac{a_R}{K_R} \quad (8)$$

Linearizando a isoterma de Redlich-Peterson, para $\beta_R = 0$, pois a solução é homogênea, temos:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_R C_{eq}} + \frac{a_R}{K_R C_{eq}} \quad (9)$$

A isoterma de Redlich-Peterson é bastante utilizada como parâmetro de coerência para as outras duas isotermas, Langmuir e Freundlich.

2.5. USO DA BIOMASSA COMO ADSORVENTE

A biossorção é entendida como um processo onde o material sólido de origem vegetal ou animal e seus derivados (biossorvente), são usados para remover os metais contidos na solução aquosa (sorvato).

A captura dos íons metálicos feito pela biomassa no processo de biossorção se dá através de interações físico-química entre os íons metálicos e os grupos funcionais contidos na biomassa. Esse é um processo relativamente rápido e adequado para remover metais, pois podem ser reversíveis, além de ser seletivo e dispensar o uso de reagentes adicionais (GOMES, 2012).

O uso do carvão ativo comercial no processo de adsorção de metais pesados em efluentes apresenta bons resultados, no entanto é considerado um adsorvente caro (ANDREIS, 2011; RALASZ et al, 2016). O elevado custo dos adsorventes comerciais motiva a procura por materiais adsorventes preparados através de resíduos, que sejam eficientes e com menor custo (SANTOS, 2013).

2.6. BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE

A borra é um resíduo produzido em grande quantidade nas indústrias de café solúvel, e representa um problema ambiental, pois contém carboidratos (celulose, hemicelulose, açúcares), algumas proteínas e outros compostos que representam uma grande carga orgânica, e, consequentemente, demandam um elevado teor de oxigênio para sua degradação; apesar de seu elevado teor de umidade. Além disso, o resíduo ainda contém cafeína, taninos e polifenóis (MUSSATTO et al., 2011a, 2011b).

No processo industrial de fabricação de café solúvel é gerada uma quantidade considerável de borra (para cada tonelada de café é obtida aproximadamente 480 kg de borra), que é considerado como resíduo sólido e pode ser utilizado para gerar energia nas caldeiras industriais. Na Figura 4 está apresentada a composição da borra – incluindo a quantidade celulose, hemicelulose e açúcares. A constituição mineral da borra, expressa em mg Kg⁻¹, é apresentada na figura 5.

Figura 4 - Composição da borra de café

Composição	Peso seco (g/100g)
Celulose	8,6
Hemicelulose	36,7
Arabinana	1,7
Galactana	13,8
Manose	21,2
Proteínas (N x 6,25)	13,6
Grupos acetil	2,2
Cinzas	1,6

Fonte: MUSSATTO et al., 2011b

Figura 5 - Constituição mineral da borra de café

Minerais	(mg Kg ⁻¹)
Potássio	3549,0
Fósforo	1475,1
Magnésio	1293,3
Cálcio	777,4
Alumínio	279,3
Ferro	118,7
Manganês	40,1
Cobre	32,3
Zinco	15,1

Fonte: MUSSATTO et al., 2011b

Devido a sua constituição, a borra se enquadra nos critérios para produção de adsorventes de baixo custo, uma vez que ela é ricos em carbono (e, também, em grupos funcionais com afinidades específicas), além de estar prontamente disponível e de apresentarem potencial de utilização como materiais precursores na produção de carvão ativado. Assim, o uso da borra, como adsorvente, após um tratamento adequado, vem demonstrando resultados satisfatórios, além do baixo custo.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de se utilizar borra de café como adsorvente para remoção de resíduos de cromo(VI).

3. METODOLOGIA

3.1. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÍONS CROMO (VI)

Na determinação da curva de calibração foram utilizados:

- ✓ Soluções de Cr (VI) (cromato) em diferentes concentrações, entre 0 a 1,0 ppm;
- ✓ Solução de H_2SO_4 (1 mol L⁻¹) e
- ✓ Solução de difenilcarbazida 0,05%.

Para preparar a solução de difenilcarbazida, foi dissolvido 0,05g de difenilcarbazida em 10 mL de acetona, em seguida, adiciona 90 mL de água deionizada e 10 gotas de H_2SO_4 (1 mol. L⁻¹).

Para obter a curva analítica do metal Cr (VI), foi utilizado balões de 50 mL para as determinadas concentrações: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 ppm da solução de Cr(VI). Adicionou-se em cada balão 1,0 mL de H_2SO_4 (1 mol.L⁻¹) e 1 mL da solução difenilcarbazida 0,05%, em seguida, completou-se o volume com água destilada. Para medir as absorbâncias dessas soluções no espectrofotômetro, foi utilizado comprimento de onda de 540nm.

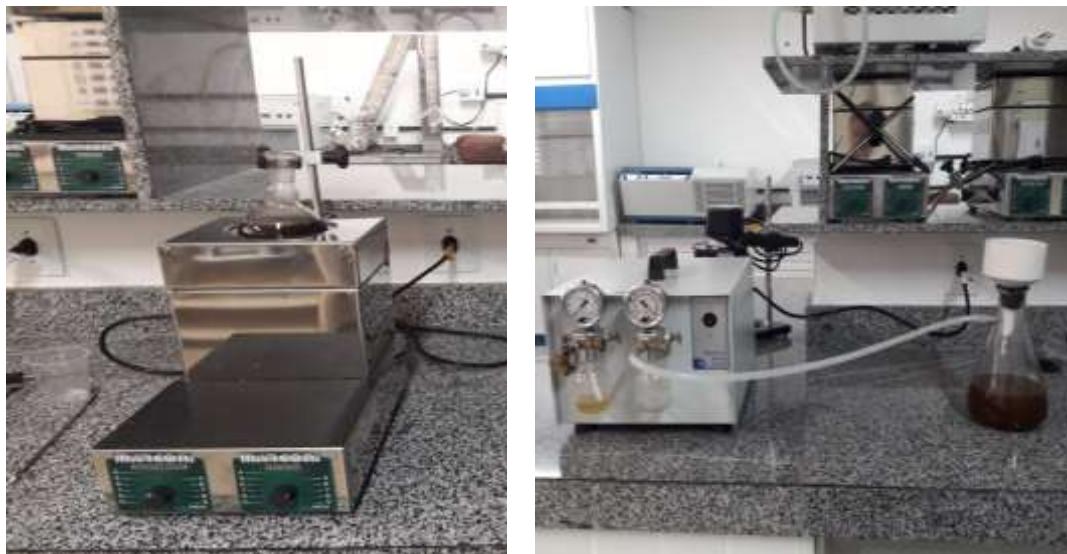
3.2. TRATAMENTO DA BORRA DE CAFÉ

O tratamento da borra de café foi feito usando o método desenvolvido por Oliveira, 2018. No tratamento, foi utilizada uma bomba a vácuo, água destilada, papel filtro, termômetro, funil, manta aquecedora com controle de agitação, balão volumétrico de 250 mL e uma estufa. A partir daí, foi feita a lavagem da borra com temperatura constante de 80° C, filtração a vácuo, seguida de secagem em estufa na temperatura de 50 °C.

Para a realização da lavagem da borra de café, 50g do adsorvente e 150mL de água destilada foram adicionados a um balão volumétrico de 250mL. Em seguida, o balão foi colocado na manta aquecedora, onde permaneceu durante 1h, após atingir a temperatura de 80°C. Usamos também um peixinho, para que o sistema se mantivesse em agitação contínua e homogênea. Além disso, um termômetro foi usado para a verificação da temperatura.

Depois do tempo de aquecimento, a mistura foi filtrada a vácuo. A torta de filtração foi novamente solubilizada em 150 mL, para mais um ciclo de lavagem. Esse processo foi repetido por mais quatro vezes, até que o filtrado fosse transparente. Os equipamentos usados no procedimento são mostrados na Figura 6.

Figura 6 - Banho térmico(esquerda) e filtro a vácuo(direita) usados no tratamento



Fonte: Autor, 2018.

O adsorvente já lavado e filtrado adequadamente foi inserido numa estufa com temperatura de 50°C, durante um período de 7h. Ao sair da estufa, a borra de café foi então macerada e guardada protegida de umidade.

3.3. PARÂMETROS IDEAIS

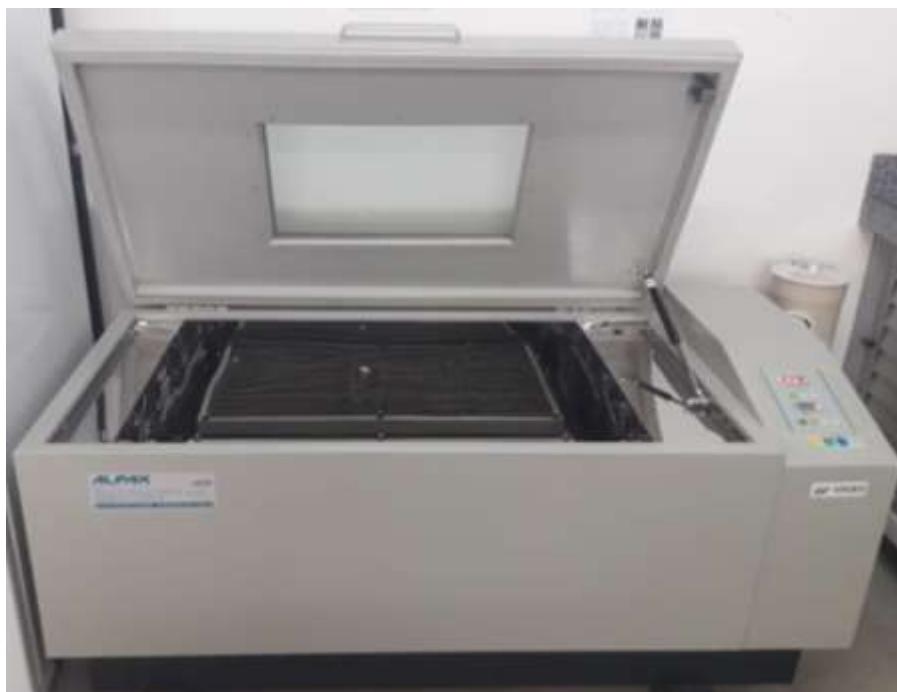
Os valores de referência usados nesse trabalho, usam a metodologia desenvolvida por Oliveira (2018) como referência. Onde o pH 3,0 é o ideal para a adsorção do Cromo (VI). Usando 1g da borra tratada (adsorvente) com 100mL da solução contendo íons Cr (VI) à 100 ppm de concentração.

3.3.1. AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA E AGITAÇÃO

Para determinar qual seria a melhor temperatura e agitação para a adsorção do Cromo (VI), foram usados 100mL de uma solução de cromato, com concentração de 100ppm, e pH nas condições ótimas.

A solução foi colocada em duplicata, numa incubadora rotativa com refrigeração (Shaker), conforme ilustrado na Figura 7, nas temperaturas de 20°C e 30°C, e com agitações de 100rpm e 200 rpm. As amostras permaneceram no shaker durante 5h e foi avaliada a variação de concentração ao longo do tempo, para cada uma delas.

Figura 7 - Incubadora de agitação utilizada no experimento



Fonte: Autor, 2018.

3.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para obter as isotermas de adsorção, foram realizadas soluções contendo 100 mL de Cr (VI) com concentração inicial de 100,0 ppm. Cada solução foi preparada segundo os parâmetros ótimos testados: pH, quantidade do adsorvente, além dos parâmetros fixos, 200 rpm e 30°C. Fazendo uso de erlenmeyers de 125 mL, foi adicionado 100 mL da solução e em seguida, colocaram-se as amostras no shaker, durante 5h. Ao término dos ensaios de banho infinito, as amostras foram filtradas e a quantificação de Cr (VI) restante, foi realizada pelo espectrofotômetro UV/VIS, ou seja, pela absorbância, determinando assim a concentração final do Cr (VI) na solução.

Se fez uso de um balanço de massa no adsorbato para determinar a quantidade de metal adsorvido, seguindo a Equação 10.

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{m_{ads}} V \quad (10)$$

Onde: Q_{eq} é a quantidade de soluto no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_i é a concentração inicial do soluto na solução (mg.L^{-1}); C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}); V é o volume da solução (L) e m_{ads} é a massa utilizada do adsorvente (g). A taxa de remoção foi determinada seguindo a Equação 11.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \right) 100 \quad (11)$$

Onde: C_i é a concentração inicial do soluto na solução (mg.L^{-1}) e C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, foram utilizados para ajustar os resultados de Q_{eq} e C_{eq} . Os parâmetros das isotermas foram determinados pelo ajuste não linear das equações abaixo, usando o software Origin 9.0.

I. Isoterma de Langmuir:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (12)$$

Onde: Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (L.g^{-1}), corresponde à afinidade entre o soluto e o adsorvente.

II. Isoterma de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Onde: K_F é a constante de Freundlich (mg.g^{-1}) e n é um parâmetro empírico, um valor adimensional.

III. Isoterma de Redlich – Peterson

$$Q_{eq} = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^{\beta_{RP}}} \quad (14)$$

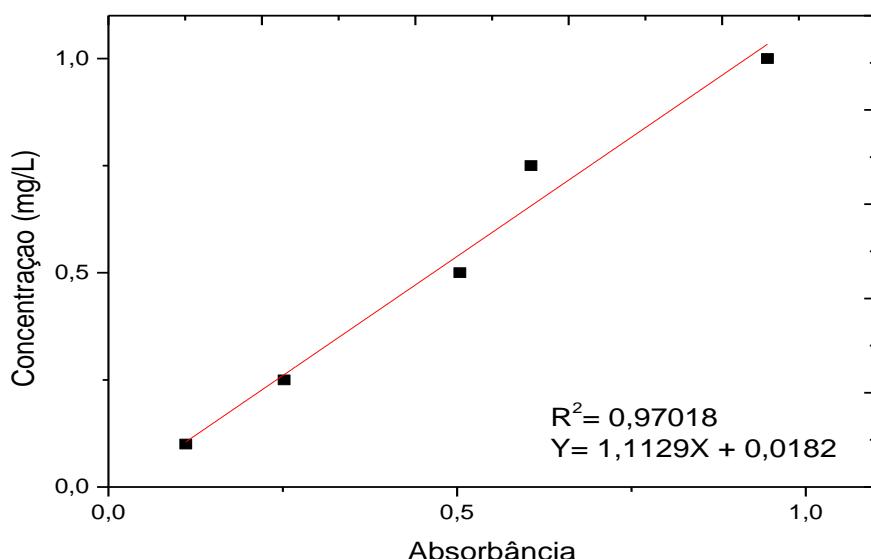
Onde: K_R é a constante de Redlich-Peterson (L.g^{-1}); a_R é a constante de Redlich-Peterson (L.mg^{-1}) e β_R é o expoente de Redlich-Peterson, um valor adimensional entre 0 e 1.

4. RESULTADOS

4.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO

A partir da metodologia supracitada para determinação de cromo (VI), obtivemos a curva de calibração abaixo. Sua construção foi realizada por meio de um ajuste linear entre os dados das concentrações utilizadas e a absorbância medida no espectrofotômetro.

Figura 8 - Curva de calibração



Fonte: Autor, 2018.

Possivelmente, a principal fonte de erro na obtenção da curva é o método de determinação do cromo usado nesse trabalho. Como se trata de um métodos indireto de determinação, há um aumento na probabilidade de ocorrência de erro experimentais. Assim, fatores como higienização dos equipamentos, qualidade dos reagentes, tempo de preparo das soluções, percepção visual do profissional, entre outras coisas, que podem contribuir para geração de pequenos erros.

Porém, através da equação do ajuste linear, obtivemos uma relação que permite estimar a concentração de uma amostra, de maneira satisfatória ($R^2 = 0,97018$), a partir de sua absorbância.

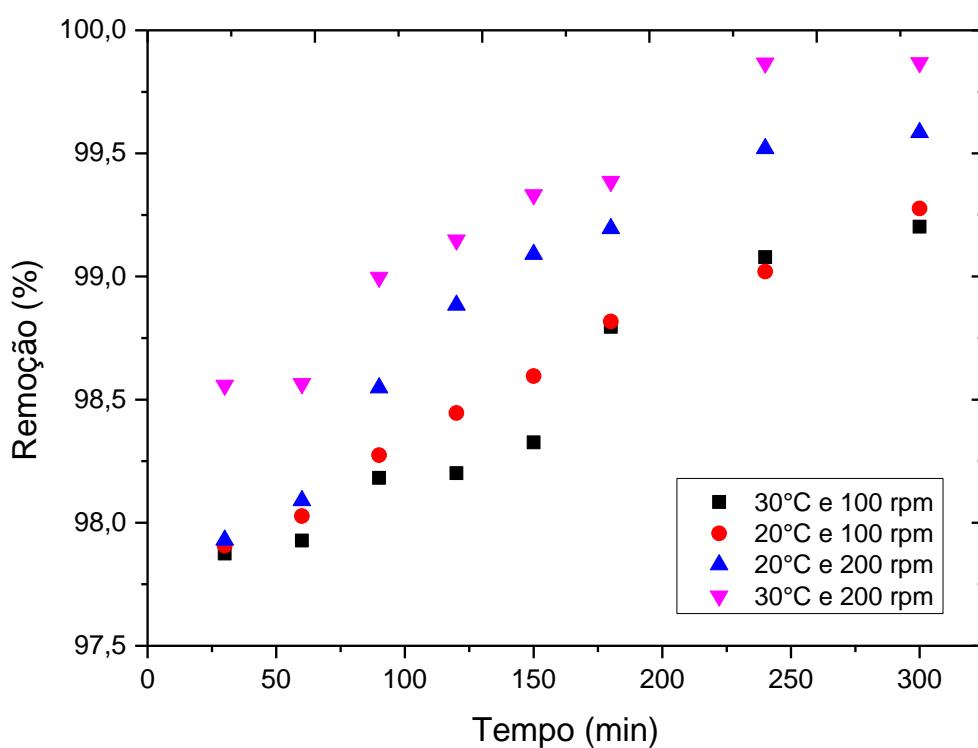
4.2. AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS

Os resultados obtidos ao longo dos experimentos, assim como as análises referentes a cada parâmetro, são mostrados abaixo.

4.2.1. REMOÇÃO DO CROMO (VI)

O uso da borra de café, já tratada, mostrou-se altamente eficaz para a remoção do cromo hexavalente. Na Figura 10, é mostrado o poder de remoção desse adsorvente nas diferentes condições experimentais estudadas.

Figura 9 - Avaliação da remoção de Cromo



Fonte: Autor, 2018.

Observa-se através dos resultados, que todos os ensaios tiveram uma alta taxa de remoção, ficando todos bem acima de 97%, mesmo com pouco tempo de ensaio. A taxa de remoção é bastante significativa, atingindo valores ótimos após 5h de ensaio. Indicando o alto potencial de adsorção da borra de café. Que por sua vez, mostrou-se uma excelente alternativa para processos de remoção de cromo hexavalente.

4.2.2. AGITAÇÃO

Como o processo adsorção nada mais é que a transferência de massa entre a superfície do adsorvente e o adsorbato, a sequência lógica é que com o aumento da agitação, o contato do adsorbato com a superfície do adsorvente aumente, ocasionando maior interação entre adsorbato e adsorvente e, consequentemente, aumentando a adsorção.

Nas Tabelas 1 e 2, estão os dados obtidos experimentalmente que foram usados como base para todas as análises. Onde, a concentração de equilíbrio foi calculada pela equação do ajuste linear da curva de calibração, o percentual de remoção foi calculado pela equação 11 e a absorbância é a média das medidas obtidas.

Tabela 1- Dados experimentais com temperatura de 30°C e agitação de 200 rpm

Tempo (min)	Abs (540 nm)	C_f (mg/L)	Remoção (%)
30	1,31	1,44	98,56
60	1,36	1,43	98,56
90	0,92	1,00	99,00
120	0,78	0,85	99,15
150	0,62	0,66	99,33
180	0,57	0,61	99,39
240	0,17	0,13	99,87
300	0,13	0,13	99,87

Fonte: Autor, 2018.

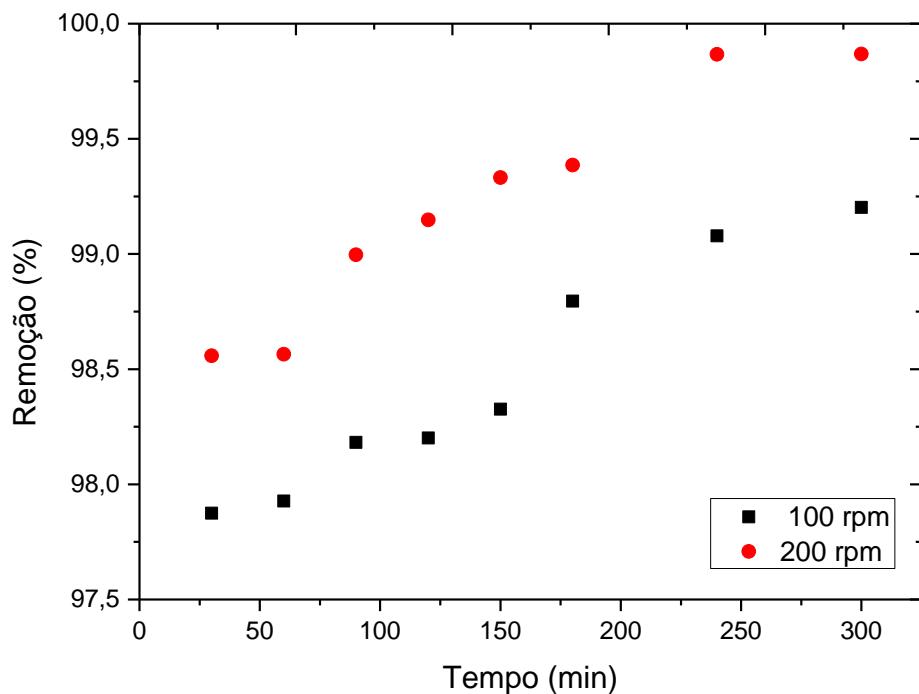
Tabela 2 - Dados experimentais com temperatura de 30°C e agitação de 100 rpm

Tempo (min)	Abs (540 nm)	C_f (mg/L)	Remoção (%)
30	1,93	2,12	97,87
60	1,88	2,08	97,93
90	1,65	1,81	98,18
120	1,63	1,79	98,20
150	1,52	1,67	98,33
180	1,09	1,20	98,80
240	0,84	0,92	99,08
300	0,73	0,79	99,20

Fonte: Autor, 2018.

As Figuras 10 e 11 foram usadas para avaliar o efeito da agitação, na remoção do metal do sistema em estudo.

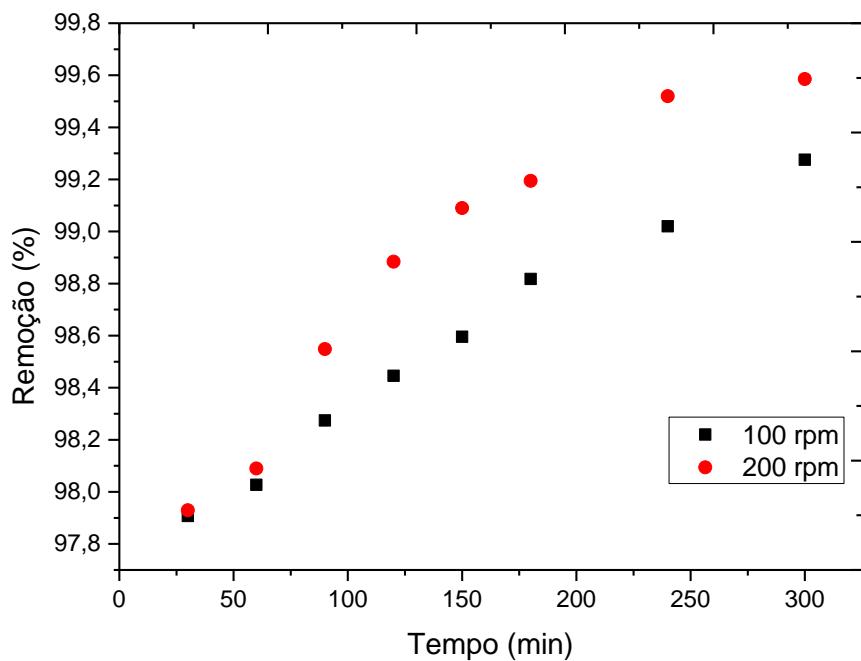
Figura 10 - Avaliação do efeito da agitação na remoção de cromo, na temperatura de 30°C



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 10, onde foi avaliado o efeito da agitação sob a temperatura de 30°C, observa-se que a maior agitação promoveu a maior remoção. Indicando que o aumento da velocidade de agitação ocasiona uma interação favorável entre adsorvente-adsorbato, promovendo melhora no processo de adsorção, chegando a atingir 99,87% de remoção do metal. Porém na agitação de 100 rpm, na mesma temperatura. O processo de remoção também foi favorável, atingindo 99,2% de remoção. Indicando o alto poder adsorvente da borra de café.

Figura 11 - Avaliação do efeito da agitação na remoção de cromo, na temperatura de 20°C



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 11 observa-se que na temperatura de 20°C, o efeito da agitação na remoção do Cromo, ainda é bastante significativo. No início do ensaio, aos 30 min, a remoção é de quase 98%. E ao longo do tempo vai aumentando até atingir 99%.

Porém, nota-se que, na primeira hora dos ensaios, a taxa de remoção obtida em ambas as agitações é praticamente a mesma, indicando que na temperatura menor, a agitação tem também menor influência no percentual de remoção. Mas comparando as curvas, de maneira geral a tendência observada na Figura 10 se mantém na Figura 11, e a maior agitação (200 rpm) mostra-se mais eficiente da remoção do adsorbato.

4.2.3. TEMPERATURA

Por se tratar de um processo de adsorção, espera-se que a quantidade adsorvida na superfície decresça com o aumento da temperatura, já que, em geral, os processos de adsorção são exotérmicos.

Nas Tabelas 3 e 4 estão os dados obtidos experimentalmente que foram usados como base para todas as análises. Onde, a concentração de equilíbrio foi calculada pela equação

do ajuste linear da curva de calibração, o percentual de remoção foi calculado pela equação 11 e a absorbância é a média das medidas obtidas.

Tabela 3 - Dados experimentais com temperatura de 20°C e agitação de 200 rpm

Tempo (min)	Abs (540 nm)	C_f (mg/L)	Remoção (%)
30	1,877	2,07	97,93
60	1,733	1,91	98,09
90	1,321	1,45	98,55
120	1,019	1,11	98,88
150	0,834	0,90	99,09
180	0,740	0,80	99,19
240	0,448	0,48	99,52
300	0,389	0,41	99,59

Fonte: Autor, 2018.

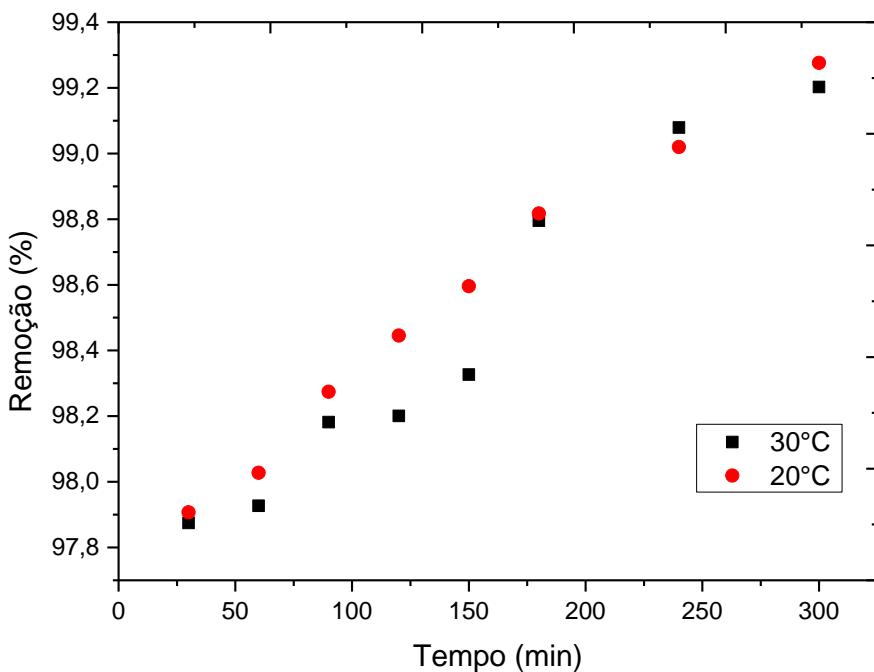
Tabela 4 - Dados experimentais com temperatura de 20°C e agitação de 100 rpm

Tempo (min)	Abs (540 nm)	C_f (mg/L)	Remoção (%)
30	1,897	2,09	97,91
60	1,789	1,97	98,03
90	1,567	1,72	98,27
120	1,413	1,55	98,45
150	1,278	1,40	98,60
180	1,079	1,18	98,82
240	0,897	0,98	99,02
300	0,667	0,72	99,28

Fonte: Autor, 2018.

As Figuras 12 e 13 foram usadas para avaliar o efeito da agitação, na remoção do metal do sistema em estudo.

Figura 12 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção de cromo, com agitação de 100 rpm



Fonte: Autor, 2018.

Na Figura 12, onde foi avaliado o efeito da temperatura, sob a agitação constante de 100 rpm. Percebe-se que os dados não seguiram tendências separadas.

Desde os primeiros minutos do ensaio, a taxa de remoção em ambas as temperaturas, foi praticamente a mesma. Houve uma grande sobreposição de dados. Indicando que o efeito da temperatura foi pequeno.

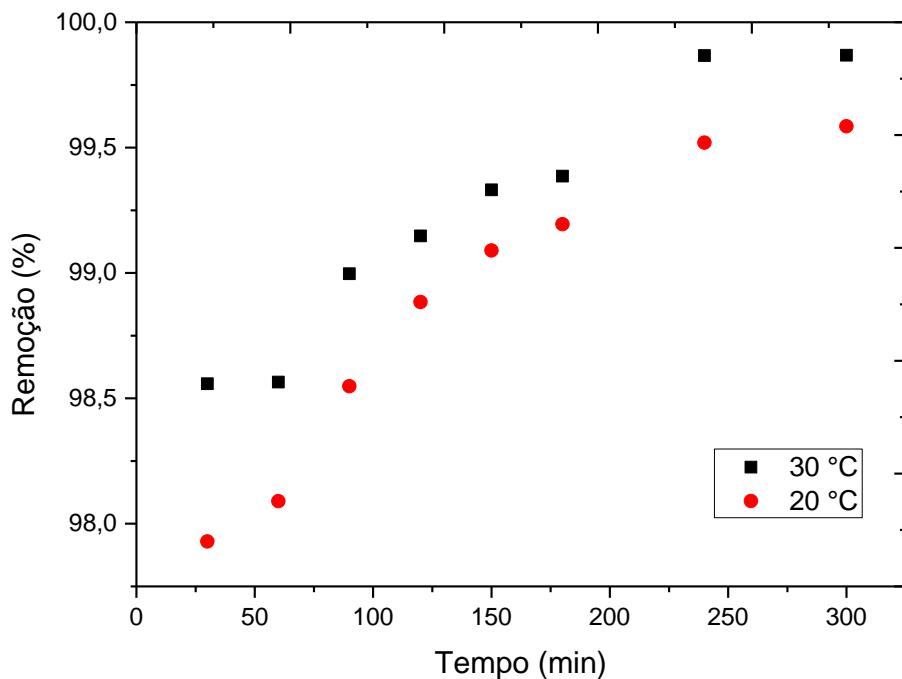
Porém, vemos que com a temperatura de 30°C, a taxa de remoção do adsorbato, foi ligeiramente menor do que na temperatura de 20°C, comportamento já esperado, visto que trata-se de um processo exotérmico.

Na Figura 13, nota-se visualmente que o efeito da temperatura no experimento, sob a agitação de 200 rpm, é bem menor que o efeito da agitação.

Na maior temperatura, observa-se a maior remoção. Efeito inverso ao que se espera do processo. Provavelmente o aumento da velocidade de agitação, favorece o processo de transferência de massa na superfície do adsorvente de maneira muito mais significativa que os efeitos cinéticos decorrentes do aumento da temperatura.

Após as 5h de adsorção, a taxa percentual de remoção atingiu 99,59%. Indicando mais uma vez, que o aumento da velocidade de agitação é um fator decisivo para a avaliação da remoção do cromo.

Figura 13 - Avaliação do efeito da temperatura na remoção de cromo, com agitação de 200 rpm



Fonte: Autor, 2018.

4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.3.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

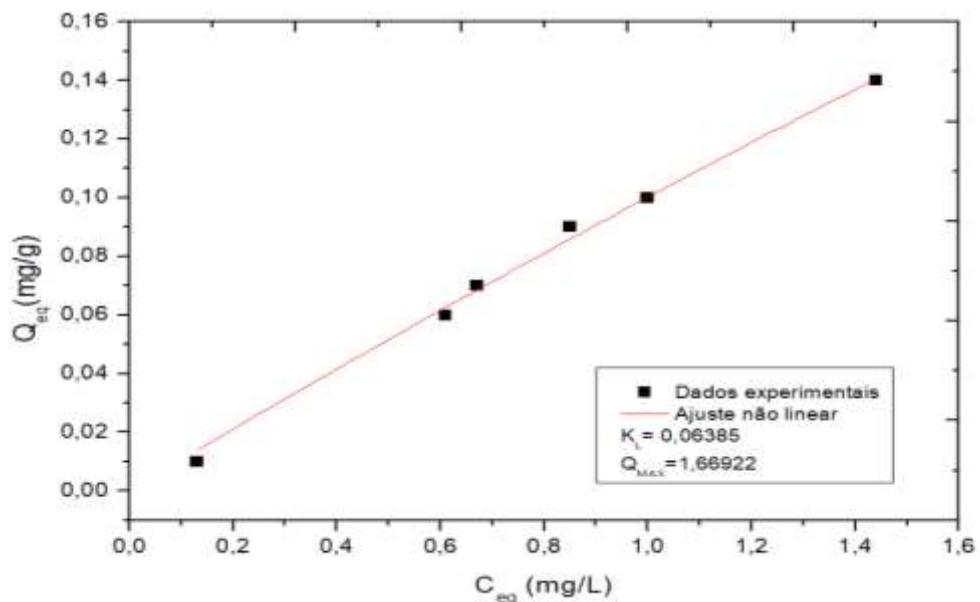
O resultado dos parâmetros obtidos por meio de ajuste não linear, são apresentados abaixo. Onde K_L é a constante de Langmuir ($L.g^{-1}$) e $Q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$).

Tabela 5- Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Langmuir

R ²	K _L	Q _{MAX}
0,99648	0,06385 ± 0,00509	1,66922 ± 0,04186

Fonte: Autor, 2018.

Figura 14 - Isoterma de Langmuir



Fonte: Autor, 2018.

4.3.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

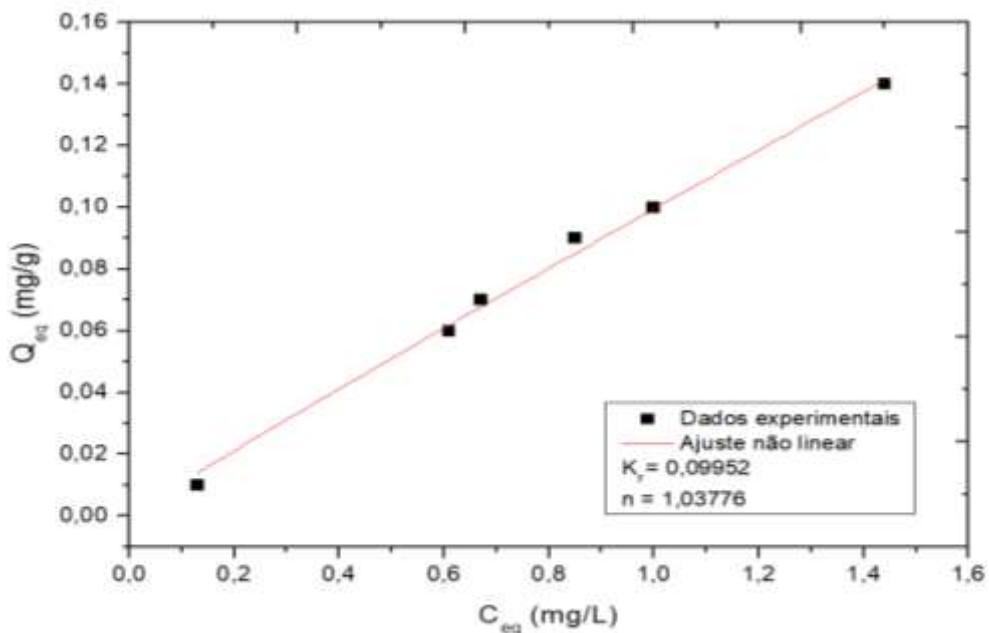
O resultado dos parâmetros obtidos por meio de ajuste não linear, são apresentados abaixo. Onde K_F é a constante de Freundlich (mg.g^{-1}) e n é um parâmetro empírico, um valor adimensional.

Tabela 6 - Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Freundlich

R^2	K_F	n
0,99558	$0,09952 \pm 0,00141$	$1,03776 \pm 0,03869$

Fonte: Autoral

Figura 15 - Isoterma de Freundlich



Fonte: Autor, 2018.

4.3.3. ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON

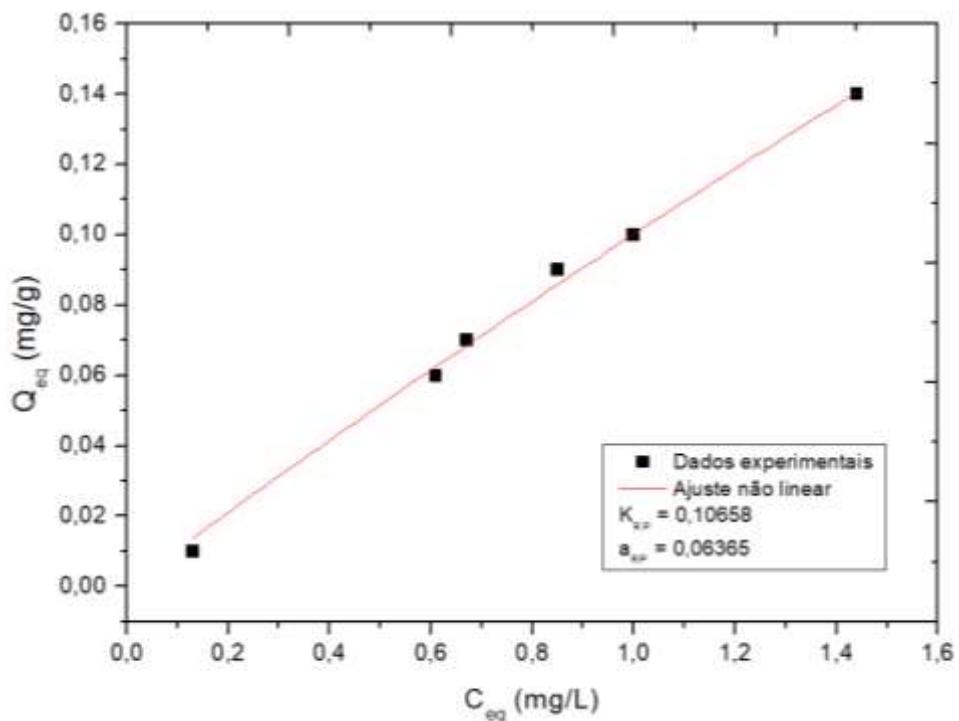
O resultado dos parâmetros obtidos por meio de ajuste não linear, são apresentados abaixo. Onde K_R é a constante de Redlich-Peterson ($L \cdot g^{-1}$); a_R é a constante de Redlich-Peterson ($L \cdot mg^{-1}$).

Tabela 7 - Parâmetros do ajuste não linear para a isoterma de Redlich-Peterson

R^2	K_{RP}	a_{RP}
0,99648	$0,10658 \pm 0,00509$	$0,06365 \pm 0,04186$

Fonte: Autoral

Figura 16 - Isoterma de Redlich-Peterson



Fonte: Autor, 2018.

As três isotermas testadas, apresentaram comportamento semelhante, podendo ser classificadas como isotermas lineares. Ou seja, a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido.

5. CONCLUSÃO

Todos ensaios de adsorção, após 5h, indicam remoções do adsorbato acima de 99%. Dentre as configurações de temperatura (20°C e 30°C) e agitação (100 rpm e 200 rpm) testadas, a condição de 30°C e 200 rpm, apresentou a melhor taxa de remoção, chegando a 99,87%.

Na avaliação do efeito da temperatura, concluiu-se que tal parâmetro apresentou baixa influência na taxa de remoção. Na avaliação do efeito da agitação, concluiu-se que na agitação de 200 rpm, a remoção foi visivelmente maior que na agitação de 100 rpm. Indicando que a adsorção ocorre de maneira mais eficaz, na maior agitação.

Segundo os parâmetros obtidos pela modelagem de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, a borra de café se mostrou um bom adsorvente para o metal Cromo (VI). Mediante os ajustes não lineares para determinar as isotermas de Langmuir, Redlich-Peterson e Freundlich, os resultados, foram satisfatórios e coerentes. Porém, as isotermas de Langmuir e Redlich-Peterson obtiveram os melhores ajustes, com $R^2 = 0,99648$, respectivamente, comparando com o Freundlich, $R^2 = 0,99558$.

Os dados experimentais indicam que o uso da borra de café como adsorvente para o cromo hexavalente é uma alternativa barata, rápida e simples, para que indústrias consigam remover o metal de resíduos aquosos, sem abrir mão da preocupação com o meio ambiente e do baixo custo.

6. REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISIASE REGISTRY. Toxicological Profile for Chromium. USA, 2018. <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>> Acesso em 13 de Setembro de 2018.

ANDREIS, F. Redução dos níveis de cromo em águas residuais utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* como bioadsorvente. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Química- Escola de Engenharia-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1,4, 6 e 7, 2011.

ATIKINS, P. W. Físico-Química. Rio de Janeiro; LTC, 1999. 159 p.

BARRERA, L. M.; JIMÉNEZ, F. M. G.; MORENO, A. O.; GARRIDO, T. L. V.; CABRERRAA, A. S.; RODRÍGUEZ, C. H. H.; URBINA, E. C. Isolation, identification and characterization of a Hypocrea tawa strain with high Cr(VI) reduction potencial. Biochemical Engeneering jornal, v. 40, p... 284-292, 2008.

BIELICKA, A.; BOJANOWOSKA I.; WISNIEWSKI, A. Two Faces of Chromium – Pollutant and Bioelement. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 14, n 01, pag. 5-10, 2005.

BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social). Café: (re) conquista dos mercados. José Geraldo Pacheco Ormond. Sérgio Roberto Lima de Paula. Paulo Faveret Filho. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 10, p. 3-56, set. 1999.

CASTRO, C. S. Preparação do carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso. Dissertação – UFLA, 2009.

DAL MAGRO, C.; DEON, M. C.; THOMÉ, A.; PICCIN, J. S.; COLLA, L. M.. Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. *Química Nova*. São Paulo, v. 36, n. 8, p. 9-21, jul. 2013.

DOTTO, G. L. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v.34, n.7,p.1193-1197, Rio Grande- RS, 2011.

FILHO, C. J. S.; MOTA, D. L. F.; SEOLATTO, A. A. Estudo do processo de adsorção de chumbo, cádmio e cromo em casca de pequi por meio de isotermas. In: 63^a Reunião Anual da SBPC, 2011, Goiânia. Anais/Resumos da 62^a Reunião Anual da SBPC, 2011.
FU, F.; WANG, G. Removal of heavy metals ions from wastewaters: A review. *Journal of environmental management*, v. 92, p 407-418, 2011.

GOMES, M. E. Desenvolvimento de isoterma de sorção de metal pesado baseada no cálculo fracionário. Dissertação da UFPR, Paraná, 2012.

GOMIDE, R. Operações unitárias, v.4. São Paulo, 1980.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L.; J. Hazard. Mater. p 158, 499. 2008.

KOTAS, J. ; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environmental pollution, v.107, p.263-283, 2000.

KURNIAWAN, T. A.; CHANG, G. Y. S.; LOA, W; BABEL, S. physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical engineering jornal, v. 118, p. 83-98, 2006.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetic of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃, hydrotalcite. *Water research*, v. 37, p. 2875-2882, 2003.

LI, Y.; GAO, B.; WU, T; SUN, D; LI, X.; WANG, B.; LU, F. Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by a spheroidal celulose adsorbente. *Water environmental research*, v.43, p. 3067-3075, 2009.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO. Porosity in Carbons: modeling in activated carbono. New York: Elsevier, 2006.

MARTINS, O. F. R. Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2013.

MATOS, W. O. Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006, 79 p.

MUNIZ, K. P. M. S., CASTILHOS, Z. C., EGLER, S. G.; Resumos da XIV Jornada de Iniciação Científica. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

MUSSATTO, S. I., CARNEIRO, L. M., SILVA, J. P. A., ROBERTO, I. C., & TEIXEIRA, J. A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, 83, 368–374, 2011b.

OLIVEIRA, T. A.; Trabalho de conclusão de curso. Remoção de cromo vi em efluentes sintéticos utilizando borra de café como adsorvente. UFPB, João Pessoa, 2018.

RAMALHO, R.S. Introduction to wastewater treatment processes. New York, 1977.

ROOSTAEI, N., TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v.70, n.2, p. 157-164, 2004.

SILVA, E.; FRANÇA, L. P.; NASCIMENTO, M. M. G. S.; ZOPELARO, R. M.; CHAVES NETO, O.; SOARES, R. A. R.; GENESTRA, M. S.. Proposta à Prevenção de Riscos Ambientais relacionados ao Tratamento de Superfície com Cromatos. Cadernos UniFOA , Volta Redonda, ano 3, Edição Especial, maio. 2008.

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

USDA (United States Department of Agriculture). **Coffee**: World Markets and Trade. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov>>. Acesso em: 20/09/2018.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. Biosorção de cromo (III) em coluna de leito fixo. *Estudos Tecnológicos*. v. 4, n. 2, p. 88-104, ago. 2008.

ZHANG, W., WANG, C. B. E LIEN, H. L., “Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles”. *Catalysis Today*, v. 40, p. 387-95, 1998.