

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ORLANDO XAVIER DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE AMOXICILINA USANDO BORRA DE CAFÉ COMO
ADSORVENTE**

JOÃO PESSOA – PB

2022

ORLANDO XAVIER DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE AMOXICILINA USANDO BORRA DE CAFÉ COMO
ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

**JOÃO PESSOA – PB
2022**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48r Oliveira, Orlando Xavier de.

Remoção de amoxicilina usando borra de café como adsorvente / Orlando Xavier de Oliveira. - João Pessoa, 2022.

53 f. : il.

Orientação: Andrea Lopes de Oliveira Ferreira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Adsorção. 2. Borra de café - Adsorvente. 3. Amoxicilina. 4. Antibióticos. 5. Isotermas. I. Ferreira, Andrea Lopes de Oliveira. II. Título.

UFPB/BC

CDU 544.723.2(043)

ORLANDO XAVIER DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE AMOXICILINA USANDO BORRA DE CAFÉ COMO
ADSORVENTE**

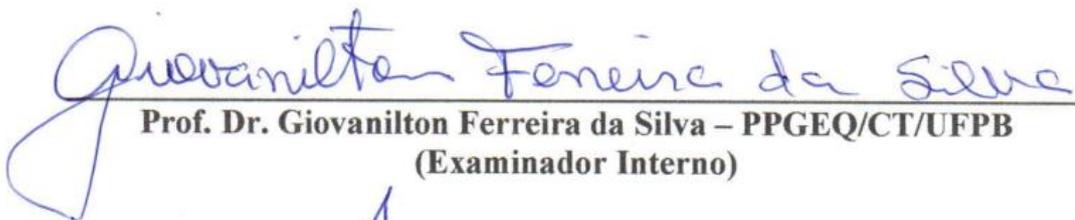
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 24 de fevereiro de 2022

BANCA EXAMINADORA



**Prof.^a Dr.^a Andrea Lopes de Oliveira Ferreira – PPGEQ/CT/UFPB
(Orientadora)**



**Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva – PPGEQ/CT/UFPB
(Examinador Interno)**



**Prof.^a Dr.^a Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa – DEQ/CT/UFPB
(Examinadora Externa)**

Aos meus pais, que lutaram sempre para que eu e meus irmãos tivéssemos tudo que precisássemos e que todos os nossos sonhos fossem realizados. Também aos que estão perdidos, mas que buscam a luz da sabedoria.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por estar sempre ao meu lado me amparando em momentos de dificuldade, me dando força e me sustentando durante toda a caminhada.

Aos meus Pais, Antônio Xavier Pamplona e Luzia Oliveira Pamplona, pelos ensinamentos, apoio e carinho os quais me fazem ser o que sou hoje. Aos meus irmãos pelo companheirismo, sempre me motivando em tudo que faço e me ajudando nas horas mais difíceis. Aos meus tios e primos, que estão sempre me motivando e acreditando naquilo que me designei a fazer. Também quero agradecer a todos os meus amigos pela motivação e parceria durante a vida pelos momentos vividos e de ensinamentos que me tornaram capaz de lidar com as adversidades e problemas que surgiram, tão como nos melhores momentos de diversão e descontração.

A Prof.^a Dr.^a Andrea Lopes de Oliveira Ferreira pela confiança, acolhimento, paciência e que me influenciou na pesquisa e a construir minha carreira acadêmica.

Ao Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva que sempre se disponibilizou a ajudar no que era preciso para a realização do presente trabalho, mostrando sempre sua simpatia e força de vontade.

Também agradeço a Prof.^a Dr.^a Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa pela disponibilidade e acompanhamento durante a realização da pesquisa com ensinamentos e direcionamento.

Agradeço imensamente a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), Laboratório de Carvão Ativado (LCA), Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Laboratório de Biossegurança (LABBIO) e ao Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA) pelas análises necessárias. Também agradeço a todos os técnicos e envolvidos que de alguma forma me ajudaram para a obtenção dos resultados do presente trabalho.

Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.

Stephen Hawking

RESUMO

O despejo de fármacos no meio ambiente tem sido de grande preocupação ambiental. Com a evolução tecnológica nas técnicas de análise de resíduos em amostras tem aumentado também a detecção e o receio com a contaminação de efluentes. Diariamente quantidades enormes de antibióticos são consumidas e eliminadas no mundo. Todas essas moléculas são descartadas em rios e lagos que podem estar contaminados. Existem vários métodos disponíveis para a remoção de produtos orgânicos de efluentes líquidos e a adsorção se destaca como uma ótima alternativa para essa finalidade. A produção de café solúvel pela indústria produz uma quantidade considerável de matéria orgânica sem uso prático. Logo, os resíduos carbonáceos da cadeia produtiva do café, apresentam-se como potenciais materiais para a produção de adsorventes de baixo custo. Neste contexto, este trabalho estudou a adsorção de amoxicilina usando borra de café como adsorvente. Para isso foi realizado tratamento na borra de café e sua caracterização por DRX, FRX, MEV e termogravimetria. A adsorção da amoxicilina foi avaliada quanto aos efeitos do pH do meio (4,0 – 8,0), temperatura (27 – 31 °C), velocidade de agitação (10 – 250 rpm). Os resultados mostraram que para pH 7,0, agitação de 100 rpm e temperatura de 27°C, o antibiótico apresentou os maiores rendimentos de adsorção. Além disso, mediante os ajustes não lineares para determinar as isotermas de Langmuir, Redlich-Peterson e Freundlich, os resultados foram satisfatórios e coerentes. Ensaio de equilíbrio foram realizados para analisar a cinética de adsorção da amoxicilina com a borra de café. Foram testados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson. Os melhores ajustes ocorreram para o modelo de Freundlich, pois tal isoterma melhor se ajusta a sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas onde a adsorção ocorre em multicamadas e para as superfícies não uniformes sendo aplicado para o caso em questão. Por fim, os resultados indicaram que as condições de adsorção estudadas apresentaram grande potencial para a resolução da contaminação de efluentes industriais por amoxicilina e que o uso de borra de café é um excelente adsorvente nesse tratamento.

Palavras chaves: adsorção; borra de café; amoxicilina; antibiótico; remoção; isotermas.

ABSTRACT

The disposal of pharmaceuticals into the environment has been of great environmental concern. With the technological evolution in the techniques of residue analysis in samples has also increased the detection and the fear of contamination of effluents. Every day, enormous amounts of antibiotics are consumed and disposed of in the world. All these molecules are discharged into rivers and lakes that may be contaminated. There are several methods available for the removal of organic products from liquid effluents, and adsorption stands out as an excellent alternative for this purpose. The production of soluble coffee by the industry produces a considerable amount of organic material with no practical use. Therefore, the carbonaceous residues from the coffee production chain are presented as potential materials for the production of low-cost adsorbents. In this context, this work studied the adsorption of amoxicillin using coffee grounds as adsorbent. For this, the coffee grounds were treated and characterized by XRD, XRF, SEM and thermogravimetry. The adsorption of amoxicillin was evaluated for the effects of pH of the medium (4.0 - 8.0), temperature (27 - 31 °C), stirring speed (10 - 250 rpm). The results showed that for pH 7.0, 100 rpm stirring and temperature of 27°C, the antibiotic showed the highest adsorption yields. In addition, measuring the nonlinear fits to determine Langmuir, Redlich-Peterson and Freundlich isotherms, the results were satisfactory and consistent. Equilibrium tests were performed to analyze the adsorption kinetics of amoxicillin on coffee grounds. Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm models were tested. The best fits occurred for the Freundlich model, because this isotherm best fits non-ideal systems, with heterogeneous surfaces where adsorption occurs in multi-layers and for non-uniform surfaces being applied to the case in question. Finally, the results indicated that the adsorption conditions studied presented a great potential to solve the contamination of industrial effluents by amoxicillin and that the use of coffee grounds is an excellent adsorbent for this treatment.

Keywords: adsorption; coffee grounds; amoxicillin; antibiotic; removal; isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Fórmula molecular da amoxicilina	17
Figura 3.2	Esquema de funcionamento do adsorvato e adsorvente	19
Figura 3.3	Isotermas de adsorção mais encontrados em processos de separação	21
Figura 4.1	Banho maria para o tratamento da borra de café	27
Figura 4.2	Termobalança TA Instruments	28
Figura 4.3	Sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG)	29
Figura 4.4	Microscópio eletrônico de varredura da FEI Company®, modelo Quanta 450 FEG	30
Figura 4.5	Incubadora de Refrigeração (Shaker)	31
Figura 5.1	Tratamento da borra de café usando filtração a vácuo após primeira lavagem	33
Figura 5.2	Tratamento da borra de café usando filtração a vácuo após última lavagem	33
Figura 5.3	Curvas TG e DTG de uma amostra de borra de café	34
Figura 5.4	Difratometria de raio-X para amostra de borra de café	35
Figura 5.5	Borra de café pós-tratamento, ampliação de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f) com vista de camadas sobrepostas	37
Figura 5.6	Borra de café após tratamento com ampliação de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f) com vista de fibras em sua estrutura	39
Figura 5.7	Amoxicilina adsorvida em borra de café com ampliação de de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f)	41
Figura 5.8	Variação do tempo de contato de amoxicilina na borra de café	44
Figura 5.9	Efeito do pH na remoção percentual de amoxicilina	45
Figura 5.10	Estrutura química da amoxicilina e seus pKas	46
Figura 5.11	Efeito da velocidade de agitação na adsorção de amoxicilina em borra de café	47
Figura 5.12	Efeito da velocidade de agitação nos ensaios de equilíbrio de adsorção de amoxicilina em borra de café	48
Figura 5.13	Efeito da temperatura nos ensaios de equilíbrio de adsorção de amoxicilina em borra de café	49
Figura 5.14	Modelagem cinética da adsorção de amoxicilina em borra de café com $C_{\text{inicial}} = 2,0 \text{ mg/L}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7,0, velocidade de agitação de 100 rpm, volume de amoxicilina de 50 mL e massa de adsorvente de 1,0 g a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem	50
Figura 5.15	Curva de equilíbrio para diferentes concentrações iniciais e modelos linear, de Freundlich e de Langmuir ajustados aos dados experimentais	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em borra de café	50
Tabela 5.2	Parâmetros de isoterma para adsorção de amoxicilina em borra de café	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Diferenças entre fisissorção e quimissorção

19

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1 AMOXICILINA.....	17
3.2 ADSORÇÃO.....	18
3.2.1 Isotermas de adsorção.....	20
3.2.1.1 Isotermas de Langmuir.....	22
3.2.1.2 Isotermas de Freundlich.....	22
3.2.1.3 Isotermas de Redlich-Peterson.....	23
3.2.2 Borra de café como adsorvente.....	24
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	26
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	26
4.2.1 Tratamento da borra de café.....	26
4.2.2 Caracterizações da borra de café.....	27
4.2.2.1 Análise de TG e DTG.....	27
4.2.2.2 Análise de DRX.....	29
4.2.2.3 Análise de MEV.....	29
4.2.3 Estudo dos parâmetros ideais.....	30
4.2.3.1 pH.....	30
4.2.3.2 Agitação.....	31
4.2.3.3 Temperatura.....	31
4.2.3.4 Adsorvente.....	32
4.2.4 Isotermas de Adsorção.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1 TRATAMENTO DO ADSORVENTE – BORRA DE CAFÉ.....	33
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	34
5.2.1 Resultados da análise por TG/DTG.....	34
5.2.2 Resultados da análise por Difração de Raios X.....	35
5.2.3 Resultados da análise por Microscopia eletrônica de varredura.....	36
5.3 TEMPO DE CONTATO.....	43
5.4 ESTUDO DO PH NA EFICIÊNCIA DA ADSORÇÃO.....	44
5.5 EFEITO DA AGITAÇÃO.....	47
5.6 EFEITO DA TEMPERATURA.....	48
5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	49
5.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	51
6 CONCLUSÕES.....	54
7 REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

O despejo de fármacos no meio ambiente tem sido de grande preocupação desde os anos 50, porém com a evolução tecnológica tem aumentado também o receio com a contaminação de efluentes que são acometidos pela desenfreada necessidade humana de consumo. Isso decorre pelo fato de tais contaminantes serem constantemente detectados nos efluentes de estações de tratamento e por serem resistentes aos tratamentos biológicos, proporcionando efeitos sinérgicos, causando complicações toxicológicas (THUROW, 2015; VIOTTI et al., 2017).

Por ser um problema frequente nas matrizes aquosas em que são detectados, os antibióticos se tornaram um agente residente preocupante, pois sua ingestão prolongada mesmo em pequenas quantidades pelo ser humano torna os tratamentos ineficazes, resultando em um problema não só ambiental, mas também de saúde pública (SILVA, 2009). Tendo em vista a problemática dos antibióticos, é de extrema importância o desenvolvimento de tecnologias e métodos que complementam os tratamentos de efluentes que são usualmente utilizados para minimizar a concentração de contaminantes e amenizar os impactos ambientais (VICENTIN, 2019).

Boa parte dos antibióticos despejados no meio ambiente advém da excreção e de efluentes resultantes dos processos de sua produção. Uma das principais fontes de contaminação é a excreção tanto animal quanto humana que, quando dispersa no solo ou eliminada através da higiene pessoal, é lixiviada e contamina o solo, os lençóis freáticos e afeta indiretamente os ecossistemas terrestres e aquáticos, ou seja, em qualquer um dos casos esses compostos são levados às estações de esgoto e depois encaminhados ao tratamento de águas residuais. Cerca de 90% da amoxicilina é excretada sem ser metabolizada e, devido à sua bioacumulação e persistência no meio, pode induzir efeitos tóxicos nos ecossistemas, mesmo em baixas concentrações. Logo, podem causar graves problemas de saúde pública e desequilíbrios nos ecossistemas microbianos (SILVA, 2009).

Devido a sua extensa atuação contra bactérias, a amoxicilina é um dos antibióticos mais comercializados atualmente, porém a amoxicilina também se apresenta como um risco significativo para a ecotoxicidade onde sua remoção antes da liberação nos corpos hídricos se torna necessária (CHAYID e AHMED, 2015; CAETANO et al., 2019).

Existem vários métodos disponíveis para a remoção de produtos orgânicos de efluentes líquidos e a adsorção se destaca como uma ótima alternativa para essa finalidade. Estudos 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. O café é um exemplo de material de maior relevância para a economia do Brasil e que gera

quantidades apreciáveis de resíduos, onde o material carbonáceo remanescente é separado em várias categorias com pouca ou nenhuma rentabilidade. 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 (SILVA, FRANCA e OLIVEIRA, 2010).

A adsorção é uma alternativa bastante eficaz na remoção de fármacos presentes em efluentes. A adsorção utilizando 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. Tendo como características favoráveis à sua utilização uma elevada área superficial, estabilidade térmica, baixo custo de implantação e facilidade de operação frente aos demais métodos (RHEINHEIMER, 2016; FRANCO, 2018).

Nos processos industriais a adsorção pode ser feita em uma coluna de leito fixo que geralmente é conduzida de forma contínua, onde o efluente a ser tratado é levado até o leito que contém o adsorvente numa velocidade constante fazendo com que as partículas sólidas do material escolhido absorvam os componentes presentes na fase fluida, logo é importante que a condução de testes rápidos em escala de bancada seja compreendido para uma melhor dinâmica de adsorção do poluente e possibilitando sua melhor aplicação em escala real (GEANKOPLIS, 1993; NGUYEN et al., 2011; GARCÍA-MATEOS et al., 2015; RHEINHEIMER, 2016). Neste contexto, este trabalho pretendeu estudar a adsorção de amoxicilina usando borra de café como adsorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito da borra de café como adsorvente para a remoção de amoxicilina em efluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratamento da borra de café;
- Caracterização da borra de café;
- Determinação de tempo de equilíbrio de adsorção;
- Determinação dos parâmetros de adsorção tais como: pH, temperatura e agitação;
- Estudo das isotermas de adsorção;
- Determinação da cinética de adsorção.

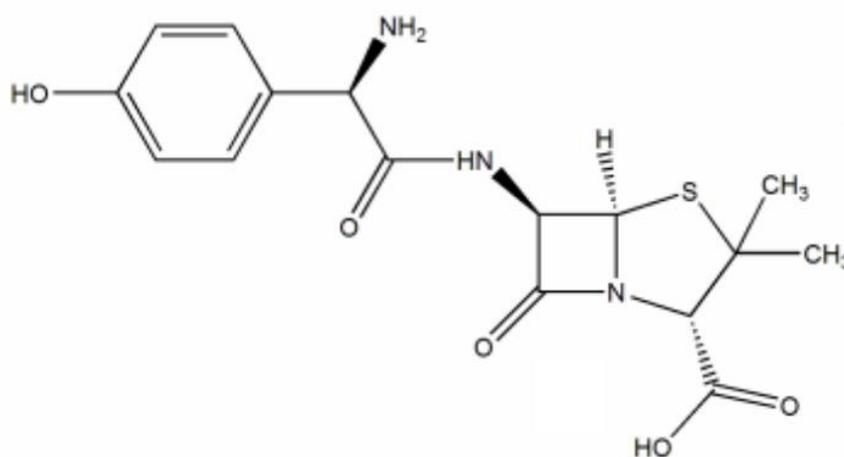
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 AMOXICILINA

A amoxicilina é uma penicilina semissintética e pertence ao grupo dos antibióticos beta-lactâmicos, onde geralmente é utilizado na maioria dos tratamentos relacionados a infecções com bactérias que acometem humanos e animais. Comparado a outros medicamentos da classe dos beta-lactâmicos, a amoxicilina é melhor absorvida. Devido a isso, apresenta um grande mercado consumidor. Assim, como a maioria dos antibióticos, a amoxicilina quando ingerida é excretada em grandes concentrações de forma inalterada. Além disso, o fármaco em concentrações menores pode gerar linhagens com resistência bacteriológica, onde esse antibiótico também pode causar efeitos tóxicos nas algas impossibilitando o seu processo de fotossíntese (CREA et al, 2012; SCHULTZ, 2012; PEREIRA, 2017).

A amoxicilina apresenta fórmula química $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ e massa molar $365,38 \text{ g mol}^{-1}$. Apresenta o núcleo β -lactâmico em sua estrutura molecular como é mostrado na Figura 3.1, que confere a atividade bactericida e também apresenta o anel tiazolidínico que confere a atividades de antihepatotóxica, antimicrobiana, antifúngica e antiviral (VASCONCELOS, 2011; SÁ, 2018; VICENTIN, 2019).

Figura 3.1 - Fórmula molecular da amoxicilina



Fonte: Vasconcelos (2011); Sá (2018); Vincentizzn (2019)

A amoxicilina é solúvel em água na concentração de 3430 mg L^{-1} na temperatura de 20°C e a eficiência de sua remoção é baixa para tratamentos de efluentes convencionais e por isso são necessários outros tipos de tratamentos. Podem ser aplicadas diversas metodologias que auxiliem para um melhor resultado na minimização da concentração da amoxicilina no ambiente, podendo diminuir os problemas com a resistência das bactérias e suas modificações

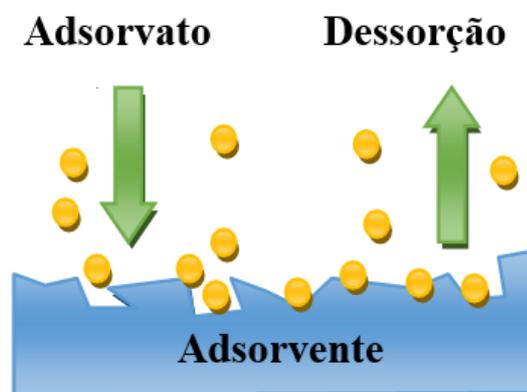
no meio. A adsorção é um processo de tratamento empregado em efluentes industriais onde o poluente é adsorvido para um material adsorvente diminuindo assim a concentração de contaminantes na solução (VICENTIN, 2019).

Para Bariccatti et al. (2008), a amoxicilina pode formar vários complexos com íons metálicos que atuam como catalisadores na sua degradação por meio do processo de solvólise. Além disso, ela apresenta uma baixa estabilidade e pode ser rapidamente degradada sob condições ácidas justamente porque o anel β -lactâmico é passível de degradação hidrolítica quando seu pH desvia muito do ponto isoelétrico (pH 4,8). No estudo apresentado por Bariccatti et al. (2008), foi avaliado a degradação da amoxicilina protegida da luz num intervalo de 400 h com e sem a presença da β -ciclodextrina e, verificou-se um aumento acentuado da hidrólise da amoxicilina na presença de ciclodextrina em 250 h, já na presença de irradiação UV a hidrólise da amoxicilina apresentou-se mais lenta (26,8%) com β -ciclodextrina do que sem.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um termo usado para descrever o processo de transferência de massa com base na capacidade que alguns sólidos têm de receber as moléculas que estão presentes em alguns fluidos, seja ele líquido ou gasosos, de forma espontânea sobre a superfície sólida. Isso ocorre devido a forças não balanceadas na superfície do sólido aos quais atraem tais moléculas do fluido por um tempo finito, podendo de alguma forma separar os elementos presentes. O adsorvato por sua vez é a substância no estado adsorvido e a remoção das moléculas a partir da superfície é chamado de dessorção, como é mostrado na Figura 3.2 (SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2018; PIMENTEL, 2018; VICENTIN, 2019).

Figura 3.2 - Esquema de funcionamento do adsorvato e adsorvente



Fonte: Adaptado de Zuim (2010); Silva (2015)

Existem várias formas de interação relacionadas diretamente à superfície adsorvente que podem ser as forças de van der Waals, dipolo, interações eletrostáticas, dentre outras. Para que as moléculas da solução se agreguem no sólido estudado, alguns fatores como a porosidade, superfície específica, volume específico e outros grupos funcionais presentes são levados em consideração, visto que são determinantes para o favorecimento do processo da taxa de adsorção na transferência de massa. Além destes, existem outros fatores que podem influenciar no processo de adsorção como a polaridade, solubilidade, acidez, basicidade e condições de temperatura e pH que estão relacionadas aos ensaios aqui estudados (SOTILES, 2017; RUTHVEN, 1984; VICENTIN, 2019).

A adsorção pode ser classificada em fisissorção ou quimissorção como é mostrado no Quadro 3.1. A fisissorção está relacionado ao envolvimento das forças intermoleculares fracas e é caracterizada como um processo reversível que pode também envolver a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente. Já a quimissorção há a formação de uma ligação química derivada da troca ou compartilhamentos dos eletros entre o adsorvente e o composto adsorvido, gerando assim uma quantidade considerável de energia, onde caracteriza-se por um processo irreversível que são estabelecidos pela natureza química do adsorbato (RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2001; MARIN, 2013; FERREIRA, 2017).

Quadro 3.1 - Diferenças entre fisissorção e quimissorção

Propriedades	Fisissorção	Quimissorção
Forças entre adsorbato-adsorvente	Fracas do tipo van der Waals	Fortes de natureza química
Temperatura	Predominante em baixas temperaturas	Geralmente em temperatura elevada
Natureza	Não depende da natureza dos agentes	Altamente específica
Calor de Adsorção	Baixo	Alto
Velocidade do processo	Alcança o equilíbrio rapidamente	Instantânea
Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível
Energia de Ativação	Valor baixo	Na ordem das ligações químicas
Nº de Camadas	Multicamada	Monocamada

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984); Garcia (2014)

3.2.1 Isotermas de Adsorção

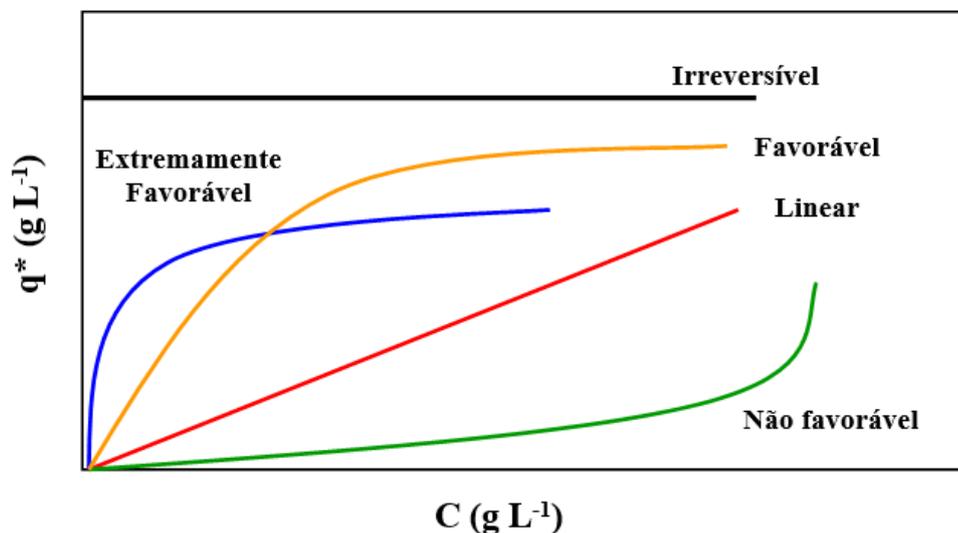
Por meio dos estudos de equilíbrio do processo, as isotermas de adsorção são definidas e são de extrema utilidade para a determinação da eficácia dos diferentes adsorventes que podem adsorver a molécula de soluto estudado (DABROWSKI, 2001; FERREIRA, 2017; OLIVEIRA, 2018). Diante disso, a isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio a uma dada temperatura que existe entre a concentração de um dado soluto na fase fluida e sua concentração na fase adsorvida (ROCHA, 2010).

A avaliação quantitativa da adsorção através dessas isotermas que pode mostrar a quantidade de soluto adsorvido por superfície de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto (SILVA FILHO, MOTA e SEOLATTO, 2011). Além disso, o estudo das isotermas possibilita saber a quantidade máxima de impurezas adsorvidas e através dessa avaliação, determinar de forma econômica o uso de determinado adsorvente para a remoção de contaminantes durante o processo de tratamento dos efluentes trabalhados (ROOSTAEI e TEZEL, 2004; OLIVEIRA, 2013; OLIVEIRA, 2018).

Uma forma comum de descrever como é obtido as isotermas de adsorção, é por meio da adição de determinada massa de adsorvente m_{ads} a um volume V de soluções com diferentes concentrações iniciais C_i do adsorvato. A concentração final C_{eq} e a capacidade de adsorção Q_{eq} do adsorvente é obtida quando o equilíbrio da adsorção é atingido, sendo expressa pela Equação 3.1 e o comportamento de algumas isotermas mais importantes são mostrados na Figura 3.3 (PIMENTEL, 2018).

$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_{eq})}{m_{ads}} x V \quad (3.1)$$

Figura 3.3 - Isotermas de adsorção mais encontradas em processos de separação



Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2001); Silva (2015).

Por meio da Figura 3.3 é possível verificar que a curva com aspecto linear que sai da origem representa a proporcionalidade expressa pela quantidade adsorvida e a concentração do fluido, porém sem indícios de uma máxima capacidade de adsorção, onde tal curva é favorecida pelos substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As formas côncavas são consideradas favoráveis, pois podem extrair quantidades altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido, onde é perceptível uma diminuição dos sítios de adsorção disponíveis quando há o aumento da concentração da solução. Vale salientar que para o caso extremamente favorável, que é um caso especial da isoterma favorável, é observado uma alta afinidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente. As isotermas convexas, que são consideradas desfavoráveis, apresentam uma baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Por serem raras, elas são importantes para entender o processo de regeneração, que é dado pela transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida quando a isoterma é favorável. Por fim, temos os casos extremos que são as isotermas irreversíveis onde o conteúdo adsorvido é independente do aumento da concentração (McCABE, SMITH e HARRIOT, 2001; BERTAGNOLLI, 2013; SILVA, 2015; PIMENTEL, 2018).

Muitos modelos de isotermas são encontrados na literatura e são usados para analisar os dados de equilíbrio de adsorção. Tais modelos apresentam uma base teórica que são aplicados e ajustados de forma empírica por meio dos dados experimentais para cada sistema trabalhado. Dentre os modelos disponíveis, as isotermas de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson foram abordados no referido trabalho.

3.2.2 Isotermas de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir é o modelo mais simples das isotermas de adsorção, onde o sistema é apresentado como ideal, em que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados, com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm), tal adsorção é feita em monocamada nas superfícies homogêneas, haja vista que cada sítio ativo pode acomodar somente uma molécula adsorvida e a energia dessas moléculas são as mesmas em todos os sítios da superfície e não dependem da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, os sítios são energeticamente homogêneos (ACCIOLY, 2008; CAMBUIM, 2009; SILVA, 2015; FERREIRA, 2017).

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser definida a partir da Equação 3.2, onde Q_{eq} representa a concentração de soluto adsorvido na superfície do sólido dada em (mg g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção dada em (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir ou de interação adsorvato/adsorvente (L g^{-1}) e C_{eq} é a concentração de soluto no equilíbrio (mg L^{-1}) (OLIVEIRA, 2018).

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (3.2)$$

As constantes de Langmuir, Q_{max} e K_L são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico $\frac{1}{Q_{eq}}$ vs $\frac{1}{C_{eq}}$ mostrando assim a eficácia do modelo para o processo, logo a linearização de Langmuir é dada pela Equação 3.3 e através da reta encontrada é possível determinar coeficiente angular $\frac{1}{Q_{max} \times K_L}$ e coeficiente linear $\frac{1}{Q_{max}}$ (MALIK, RAMTEKE e WATE, 2006; AHMAD e KUMAR, 2010; SILVA, 2015; OLIVEIRA, 2018).

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} \times K_L \times C_{eq}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (3.3)$$

3.2.3 Isotermas de Freundlich

Diferente da isoterma de Langmuir, o modelo de isoterma de Freundlich é aplicado para processos de adsorção não ideais em superfícies heterogêneas e com formação de multicamadas, pois a isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente, permitindo assim, a existência de uma cobertura superficial infinita. Na Equação 3.4, Q_{eq} representa a quantidade de adsorvato no sólido dado por (mg g^{-1}), C_{eq} é a concentração de adsorvato no fluido no equilíbrio dado por (mg L^{-1}), K_F é o fator de capacidade de adsorção dado em ($(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$) e n é o fator de intensidade da adsorção, um parâmetro empírico e adimensional, onde uma isoterma favorável tem um n entre 2 e 10 (FIGUEIREDO, 2014; OLIVEIRA, 2018; PIMENTEL, 2018).

$$Q_{eq} = K_F \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

Com a linearização da isoterma de Freundlich, obtemos o coeficiente angular $\frac{1}{n}$ e coeficiente linear $\log K_F$ e é representado pela Equação 3.5 (RUTHVEN, 1984; SILVA, 2010; OLIVEIRA, 2018).

$$\log Q_{eq} = \frac{1}{n} \log C_{eq} + \log K_F \quad (3.5)$$

3.2.4 Isotermas de Redlich-Peterson

A representação do equilíbrio de adsorção em uma faixa de concentração mais ampla é dada pela isoterma de Redlich-Peterson, que por sua versatilidade pode ser aplicada para sistemas homogêneos e heterogêneos (HAMEED, MAHMOUD e AHMAD, 2008; DOTTO et al, 2011; OLIVEIRA, 2018). Na Equação 3.6, K_R representa a constante de Redlich-Peterson dada por ($L \text{ g}^{-1}$), a_R é a constante de Redlich-Peterson dada por ($L \text{ mg}^{-1}$) e β_R é o expoente de Redlich-Peterson com valor adimensional entre 0 e 1.

$$Q_{eq} = \frac{K_R x C_{eq}}{1 + a_R x C_{eq}^{\beta_R}} \quad (3.6)$$

Pelas Equações 3.7 e 3.8 é possível verificar que dependendo do valor de β_R a equação pode resultar em uma isoterma de Langmuir, quando $0 < \beta_R < 1$, ou em uma equação de Freundlich para $\beta_R > 1$, ambos para soluções homogêneas.

$$Q_{eq} = \frac{K_{RX} C_{eq}}{1 + a_{RX} C_{eq}} \quad 0 < \beta_R < 1 \quad (3.7)$$

$$Q_{eq} = \frac{K_{RP} x C_{eq}}{1 + a_R} \quad \beta_R > 1 \quad (3.8)$$

A linearização da isoterma de Redlich-Peterson, para $\beta_R = 1$ é mostrada na Equação 3.9 e a linearização para $\beta_R = 0$ é mostrada na Equação 3.10, pois a solução é homogênea:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_{RX} C_{eq}} + \frac{a_R}{K_R} \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_{RX} C_{eq}} + \frac{a_R}{K_{RX} C_{eq}} \quad (3.10)$$

3.3 BORRA DE CAFÉ COMO ADSORVENTE

Nos processos de adsorção são utilizados sólidos adsorventes com estrutura porosa complexa com diferentes formatos e tamanhos de poros. A justificativa para seu uso é justamente sua elevada área superficial, onde partículas maiores têm elevada resistência no interior dos poros e que inviabilizam a difusão na superfície interna, logo as de menor granulometria

são as mais preferidas. Isso ocorre devido a relação entre o tamanho da molécula adsorvida e o sólido adsorvente, visto que serão sorvidas as moléculas que apresentam o diâmetro inferior ao diâmetro do poro (RUTHVEN, 1984; THUROW, 2015; SILVA, 2015; FRANCO, 2018).

O primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de adsorção é por meio da busca por um adsorvente adequado, onde é preferível tecnologias com redução de custos e elevada eficiência de operação, sendo tais sólidos descartados após o primeiro uso ou reutilizados após processos de regeneração (DĄBROWSKI, 2001; YAGHMAEIAN, MOUSSAVI e ALAHABADI, 2014). Dentre as características adequadas para a escolha dos adsorventes, é preciso que eles apresentem uma elevada seletividade, área superficial e capacidade de adsorção, além de ter uma boa capacidade de regeneração, bem como tempo de vida elevado e de baixo custo (SILVA, 2015).

O Brasil é um dos países que mais produz subprodutos agroindustriais, além de também ser um dos que mais produzem subprodutos que não são aproveitados e são despejados sem qualquer utilidade. Tendo em vista isso, é possível por meio da reutilização desses subprodutos no tratamento dos resíduos despejados no meio ambiente e de diversas outras funcionalidades. Além disso, vários estudos estão sendo desenvolvidos com a finalidade de reaproveitar resíduos orgânicos nos processos de adsorção, pois os mesmos podem apresentar-se como resíduos adsorventes alternativos e de baixo custo para tais processos (SILVA FILHO, MOTA e SEOLATTO, 2011; OLIVEIRA, 2018).

Por ser um dos maiores produtores e exportadores de café mundiais, o Brasil apresenta uma economia consolidada na sua base de produção, porém com o aumento da produção, gera consequências ambientais, que nesse caso estão relacionadas a produção de uma grande quantidade de resíduos sólidos, valendo destaque para a borra de café solúvel que é o resíduo mais abundantemente despejado, ou seja, para cada tonelada de café é obtida aproximadamente 480 kg de borra e que pode ser utilizado para gerar energia nas caldeiras industriais. Diante dessa grande quantidade de biomassa, a borra de café vem sendo estudada como excelente adsorvente nos mais diversos tratamentos de efluentes industriais, que após um adequado tratamento vem demonstrando resultados satisfatórios, além de ter um baixo custo (ADANS e DOUGAN, 1985 apud OLIVEIRA, 2018; SOARES et al., 2015).

Os resíduos gerados pelo processo de obtenção do café apresentam elevadas concentrações de açúcares, matéria orgânica e compostos orgânicos e inorgânicos, além de ser um grande potencial poluidor se despejados no ambiente sem o tratamento adequado (FERREIRA, 2011).

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Borra de café comprada em supermercado local da marca São Braz;
- Amoxicilina;
- Bomba a Vácuo;
- Solução de NaOH;
- Solução de HCl;
- Água Destilada;
- Papel Filtro;
- Funil Cerâmico;
- Termômetro;
- Becker de 250 ml;
- Banho Ultratermostático SL 152;
- Agitador Metálico;
- Estufa;
- Espectrofotômetro UV-1280;
- Shaker.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Tratamento da borra de café

Neste trabalho foi utilizado a borra de café como material adsorvente, onde foi obtida a partir de café torrado comercial da marca São Braz, sendo estocada em um recipiente de material plástico inerte e guardada sob refrigeração a 5 °C em geladeira. A lavagem da borra de café foi realizada por metodologia desenvolvida em trabalhos prévios de nosso grupo de pesquisa (OLIVEIRA, 2018).

O método de tratamento do material adsorvente foi feito por meio do procedimento de lavagem, filtração e secagem com o uso de bomba a vácuo, água destilada, papel filtro, funil, becker de 250 mL, banho maria e estufa como é mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Banho maria para o tratamento da borra de café



Na lavagem, foi colocado 50 g de adsorvente no becker e foi adicionado 150 mL de água destilada e deixou aquecer durante 1 h na temperatura de 80 °C no banho maria. Após o aquecimento no banho maria foi retirado o becker e filtrado utilizando a bomba a vácuo.

Logo em seguida, foi adicionado o filtrado no becker e repetido o procedimento por mais quatro vezes até obter uma transparência da borra de café com a lavagem. Após a lavagem e a filtração, a borra de café colocada na estufa a 50 °C e mantida por 7 h e ao ser retirada da estufa o adsorvente foi guardado em sacos herméticos. Por fim, ao término do procedimento o adsorvente estava em condições apropriadas para o uso no tratamento de remoção da amoxicilina.

4.2.2 Caracterizações da borra de café

Antes de se iniciar o processo de adsorção da amoxicilina em borra de café, foi feito todo um tratamento com a borra como mostrado no tópico anterior, e logo após, foi feito a determinação de alguns parâmetros no que diz respeito a configuração do processo, como as análises de TG e DTG, análise de DRX e MEV.

4.2.2.1 Análise de TG e DTG

A técnica de Análise Termogravimétrica (TGA) 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, 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. Além disso, a análise foi realizada no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando uma Termobalança da Shimadzu, modelo TGA-50 como é mostrado na Figura 4.5 (GABOTT, 2008; PIMENTEL, 2018).

Figura 4.2 - Termobalança TA Instruments

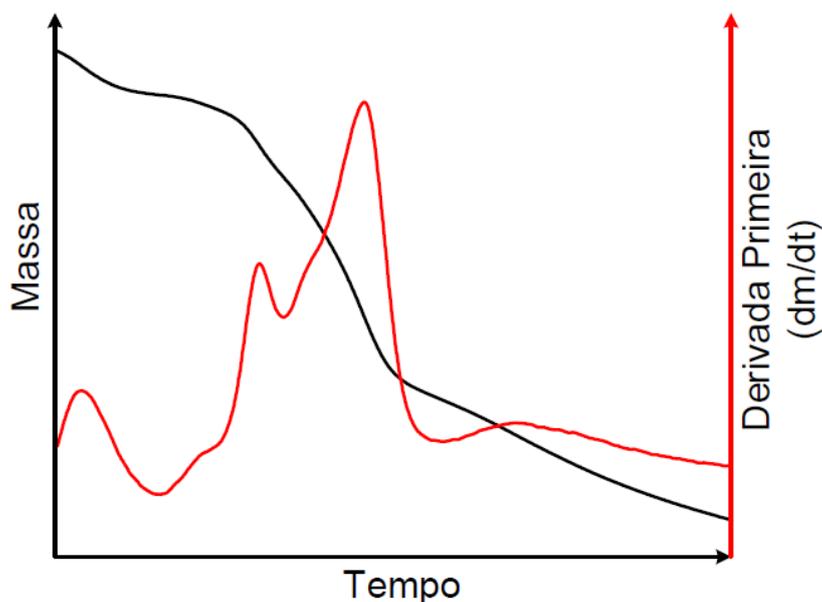


Fonte: Pimentel (2018)

Nos resultados experimentais de uma TGA é possível observar no gráfico alguns pontos de inflexão, referentes a degradação do material, onde a intensidade destas inflexões depende do material analisado, sendo relacionada diretamente à estrutura e interação química dos componentes estruturais (GABOTT, 2008; PIMENTEL, 2018).

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), como é apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG)



Fonte: Pimentel (2018)

4.2.2.2 Análise de DRX

O objetivo da técnica de difratometria de raios-X é identificar as fases cristalinas presentes na composição do material estudado. A análise de difratometria de raios X da borra de café foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), utilizando um difratômetro de raio X da marca SHIMADZU modelo DRX-6000. As amostras foram submetidas a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 30 kV a temperatura ambiente. A velocidade de varredura utilizada foi de $0,5^\circ/\text{minuto}$ e variação angular de $3^\circ - 80^\circ$ em uma faixa de 2θ .

4.2.2.3 Análise de MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos sinais como resposta que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X (VIEIRA, 2021).

A morfologia dos filmes produzidos foi investigada em microscópio eletrônico de varredura da FEI Company®, modelo Quanta 450 FEG, disponível no Laboratório de Caracterização

Microestrutural (LCM) da Universidade Federal da Paraíba, campus João Pessoa mostrado na Figura 4.4. As amostras utilizadas foram preparadas por imersão em nitrogênio para fracioná-las, coladas no topo de uma porta amostra (*stub*) com fita preta de carbono e, em seguida, reco-bertas com ouro por eletrodeposição sobre as superfícies fraturadas por tração. A observação da superfície de fratura dos filmes tensionados foi realizada com aumentos de 500, 100 e 50 μm , com o objetivo de obter informações sobre as características morfológicas do material es-tudado.

Figura 4.4 – Microscópio eletrônico de varredura da FEI Company®, modelo Quanta 450 FEG



Fonte: Laboratório de caracterização microestrutural (LCM)

4.2.3 Estudo dos parâmetros ideais

4.2.3.1 pH

Para determinar o pH da solução estudada foi preciso variar o mesmo entre 4,0-8,0 levando em consideração o pH da amoxicilina encontrado na literatura. Foi preparada uma solução de concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de amoxicilina, em que se fez uso de um Erlenmeyer 125 mL para a variação os seguintes pHs: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0. Onde em cada Erlenmeyer foi adicionado 1g de borra de café e 50 mL da solução preparada para cada pH especificado. Para a correção do pH, fez-se o uso dos reagentes HCl ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) e após o término dos ensaios, as amostras foram colocadas no Shaker, como é mostrado

na Figura 4.5 e em velocidade de agitação de 150 rpm na temperatura de 29°C por 24h. A cada duas horas foram retiradas as amostras e verificou-se a absorvância e o pH de cada amostra até a absorvância medida ficar constante.

Figura 4.5 - Incubadora de Refrigeração (Shaker)



4.2.3.2 Agitação

Para determinar a agitação da solução estudada foi preciso variar o mesmo entre 100, 150, 200 e 250 rpm levando em consideração o pH da amoxicilina encontrado. Foi preparada uma solução de concentração de 5,0 mg L⁻¹ de amoxicilina, em que se fez uso de um Erlenmeyer 125 mL. Onde em cada Erlenmeyer foi adicionado 1 g de borra de café e 50 mL da solução preparada para cada pH especificado. Para a correção do pH, fez-se o uso dos reagentes HCl (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹) e após o término dos ensaios, as amostras foram colocadas no Shaker na temperatura de 29°C por 24 h. A cada duas horas foram retiradas as amostras e verificou-se a absorvância e o pH de cada amostra até a absorvância medida ficar constante.

4.2.3.3 Temperatura

Para determinar temperatura ideal da solução estudada foi preciso variar o mesmo entre 27, 28, 29, 30 e 31 °C, levando em consideração o pH e a agitação da amoxicilina encontrado. Foi preparada uma solução de concentração de 5,0 mg L⁻¹ de amoxicilina, em que se fez uso de um Erlenmeyer 125 mL. Onde em cada Erlenmeyer foi adicionado 1 g de borra de café e 50 mL da solução preparada para cada pH especificado. Para a correção do pH, fez-se o uso dos reagentes HCl (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹) e após o término dos ensaios, as amostras

foram colocadas no Shaker nas condições encontradas por 24 h. A cada duas horas foram retiradas as amostras e verificou-se a absorvância e o pH de cada amostra até a absorvância medida ficar constante.

4.2.3.4 Adsorvente

A melhor quantidade de massa de adsorvente foi estudada em trabalho anterior de nosso grupo e estabelecido que 1,0 g de borra de café era ideal para eliminar efeitos de atrasos de transferência de massa.

4.2.4 Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizadas soluções contendo 50 mL de amoxicilina com concentrações de: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 100,0 mg L⁻¹. Onde cada solução foi preparada segundo os parâmetros ótimos testados como o pH, granulometria de 42 mesh, quantidade do adsorvente de 1 g e parâmetros fixos como a rotação de 100 rpm, pH 7,0 e temperatura de 27°C. Foi adicionado 50 mL da solução em um Erlenmeyer de 125 mL que em seguida foram colocadas as amostras no Shaker, durante 8 h. Após os ensaios de banho infinito, as amostras foram centrifugadas e foi feita a quantificação de amoxicilina restante, que por sua vez foi realizada pelo espectrofotômetro UV/Vis, ou seja, pela absorvância, determinando assim a concentração final de amoxicilina na solução.

Para determinar a quantidade de amoxicilina adsorvido foi preciso usar de um balanço de massa no adsorvato como é mostrado seguindo a Equação 3.1. Já a taxa de remoção foi determinada seguindo a Equação 4.1.

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

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).

Para ajustar os resultados de Q_{eq} e C_{eq} foi preciso utilizar os modelos de Langmuir (Equação 3.2), Freundlich (Equação 3.4) e Redlich-Peterson (Equações 3.6, 3.7 e 3.8), onde os parâmetros das isotermas foram determinados pela linearização das equações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRATAMENTO DO ADSORVENTE – BORRA DE CAFÉ

Para o tratamento da borra de café foi observada coloração do filtrado na primeira lavagem da borra (Figura 5.1). Após o final das lavagens, como descrito na seção 4.2.1, a solução filtrada estava transparente (Figura 5.2). Vale destacar que após os experimentos de equilíbrio de adsorção, não foi observado nenhuma coloração nas amostras durante todo o tempo de coleta no período de até 48 h, bem como nenhuma variação significativa de pH da amostra estudada.

Figura 5.1 - Tratamento da borra de café usando filtração a vácuo após primeira lavagem



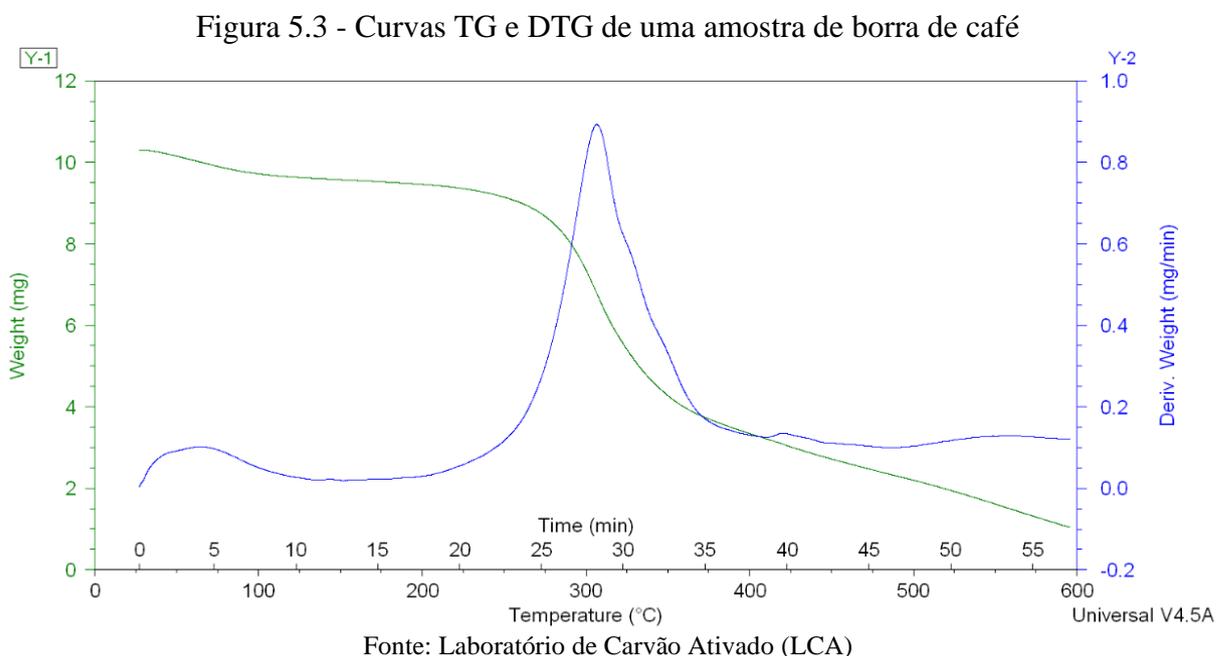
Figura 5.2 - Tratamento da borra de café usando filtração a vácuo após última lavagem



5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Resultados da análise por TG/DTG

A análise termogravimétrica nos forneceu o resultado da degradação da borra de café com o aumento da temperatura. As rampas de aquecimento utilizadas foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, variação de temperatura de 30 a 600°C e com fluxo de nitrogênio de 100 ml min^{-1} . Obtendo-se assim, a curvas termogravimétrica (TG) e de sua derivada (DTG), em função do tempo como é mostrado na Figura 5.3.



Com os resultados da análise termogravimétrica para a borra de café, 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 230°C é possível observar o início de uma velocidade alta decomposição da borra de café. Após essa temperatura é possível observar o início da pirólise que começa com a degradação do material até atingir o final da curva mostrando onde o material é convertido em resíduos e que, logo em seguida, na temperatura de 350°C o material chega no seu estado de pirólise final que vai até a temperatura máxima de 600°C .

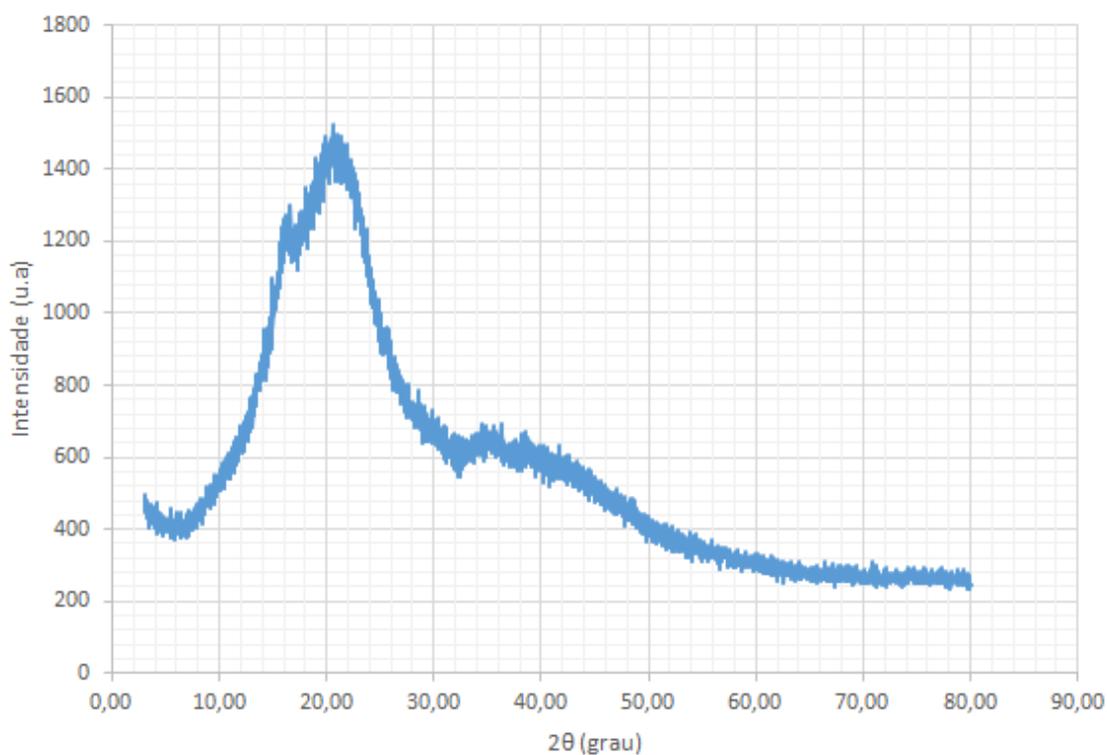
Através da curva de DTG formada pela variação de massa ao longo do tempo, vê-se os picos de degradação do material, onde o maior pico que ocorre em torno de 315°C . Ao analisar as curvas de perda de massa no decorrer do tempo é possível verificar que taxas de aquecimento maiores, geram curvas maiores de DTG, o que pode ser justificado pelo aumento dos efeitos

combinados da transferência de calor e da cinética de decomposição, aumentando assim a quantidade de massa degradada, sendo a área sob a curva DTG proporcional a quantidade de massa devolatilizada.

5.2.2 Resultados da análise por Difração de Raios X

Para a análise de difratometria de raio-X foi avaliado uma amostra de borra de café, onde a mesma foi submetida a radiação $K\alpha$ e Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com corrente de 30 mA e tensão de 30 kV a temperatura ambiente. Além disso, a velocidade de varredura utilizada foi de $0,5^\circ/\text{min}$ e com variação angular de $3^\circ - 80^\circ$ em uma faixa de 2θ como é mostrado na Figura 5.4. A difração de raios-x é uma poderosa técnica utilizada para identificar os compostos cristalinos de uma amostra e possíveis modificações estruturais e morfológicas, assim como as distâncias interplanares entre as estruturas cristalinas, mostrando os espaços entre elas.

Figura 5.4 - Difractometria de raio-X para amostra de borra de café



O grau de cristalinidade e o tamanho do cristalino são dois fatores que influenciam na intensidade absoluta e relativa no DRX, onde pode ser caracterizado por picos estreitos para alta cristalinidade e consequentemente materiais que apresenta cristalinidade mais definida, ou materiais que apresentam bandas mais largas e que apresentam reflexões da estrutura

micrográfrica desordenada e típica de materiais que interagem com a amostra de café. Observa-se por meio da Figura 5.4 que apresenta bandas mais largas em torno de $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$ que correspondem às reflexões da estrutura micrográfrica desordenadas.

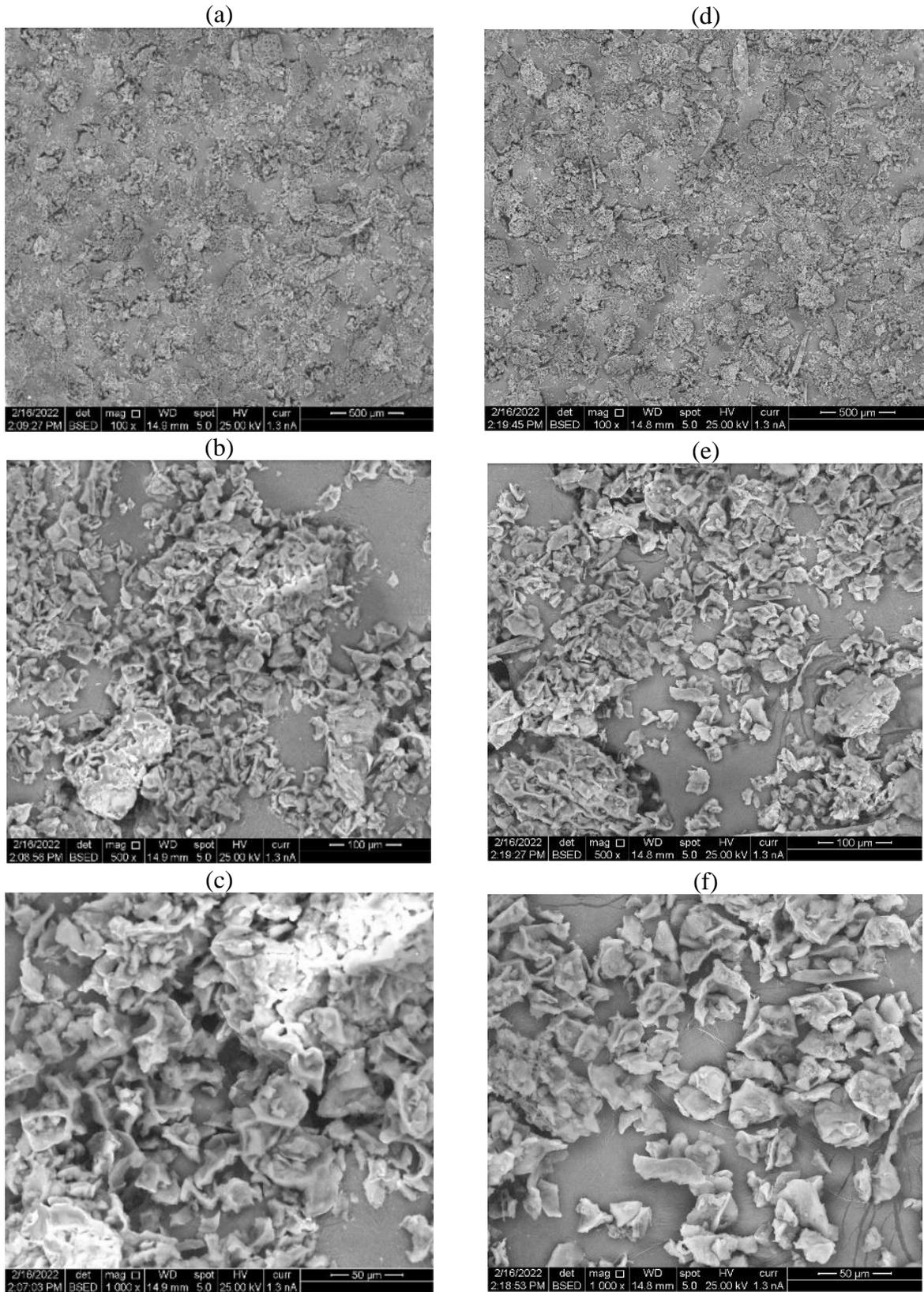
Para alguns autores, o tratamento térmico em que o material é submetido pode ser responsável pela parte cristalina do material exibido na estrutura desde o processo de eliminação das moléculas de água incorporadas as frações de cristais fazendo com que haja a transformação de algumas fases α -polimórficas para as fases estruturais de β -cristais (RIVERA et al., 2011). As bandas largas em torno de $2\theta = 22^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$ foram observadas, essas bandas correspondem às reflexões da estrutura desordenadas do material e corroboram com o comportamento de um material semi-amorfo, o qual não tem ordenação espacial a longa distância (em termos atômicos), como os sólidos regulares, o material não possui estrutura atômica definida. Essa propriedade da borra de café contribui para a sua característica mais única, nesse caso, a estrutura dos poros acessíveis.

Os difratogramas apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, entre os quais observa-se que a reflexão em 22° referente a celulose do tipo cristalina é a mais intensa ao longo da fibra, e dois picos em $15,5^\circ$ e 35° , relacionados à parte amorfa presente nas microfibrilas que consiste em hemicelulose, lignina, pectina e celulose amorfa. A celulose apresenta regiões amorfas e cristalinas. As regiões cristalinas são responsáveis pela maior resistência da molécula, visto que são definidas por interações de hidrogênio entre as microfibrilas de celulose, tornando-as menos acessíveis a ataques químicos e microbiológicos (COELHO, 2019). O índice de cristalinidade calculado para a amostra tratada de borra de café foi de 29,5%, de acordo com Segal et al. (1959).

5.2.3 Resultados da análise por Microscopia eletrônica de varredura

Para investigar as características das superfícies da borra de café foi utilizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os resultados podem ser observados na Figura 5.5 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) com ampliações de $100\times$, $500\times$ e $1000\times$, respectivamente.

Figura 5.5 – Borra de café pós-tratamento, ampliação de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f) com vista de camadas sobrepostas

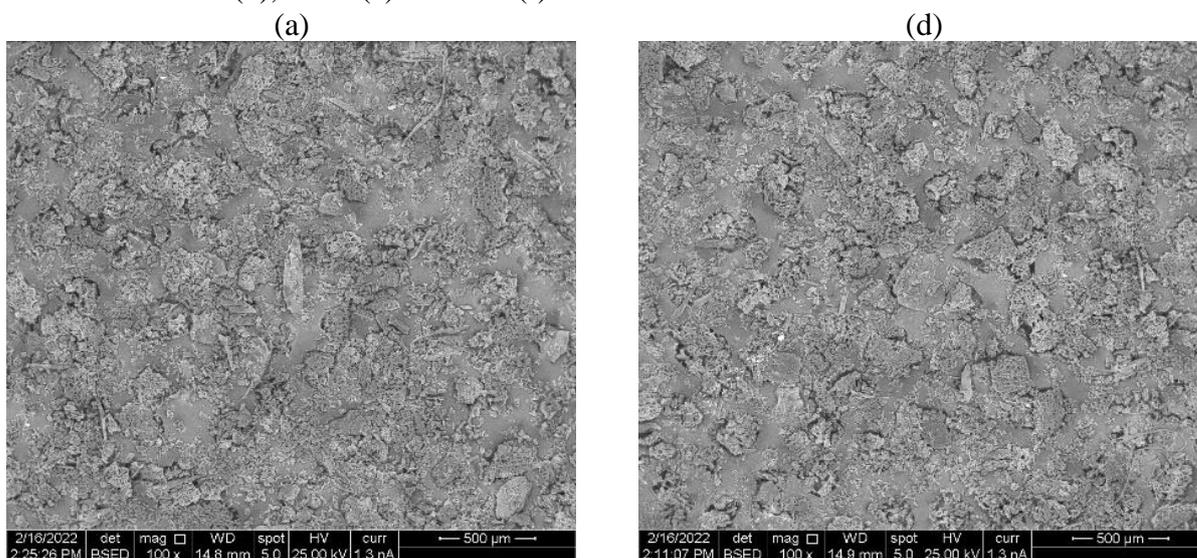


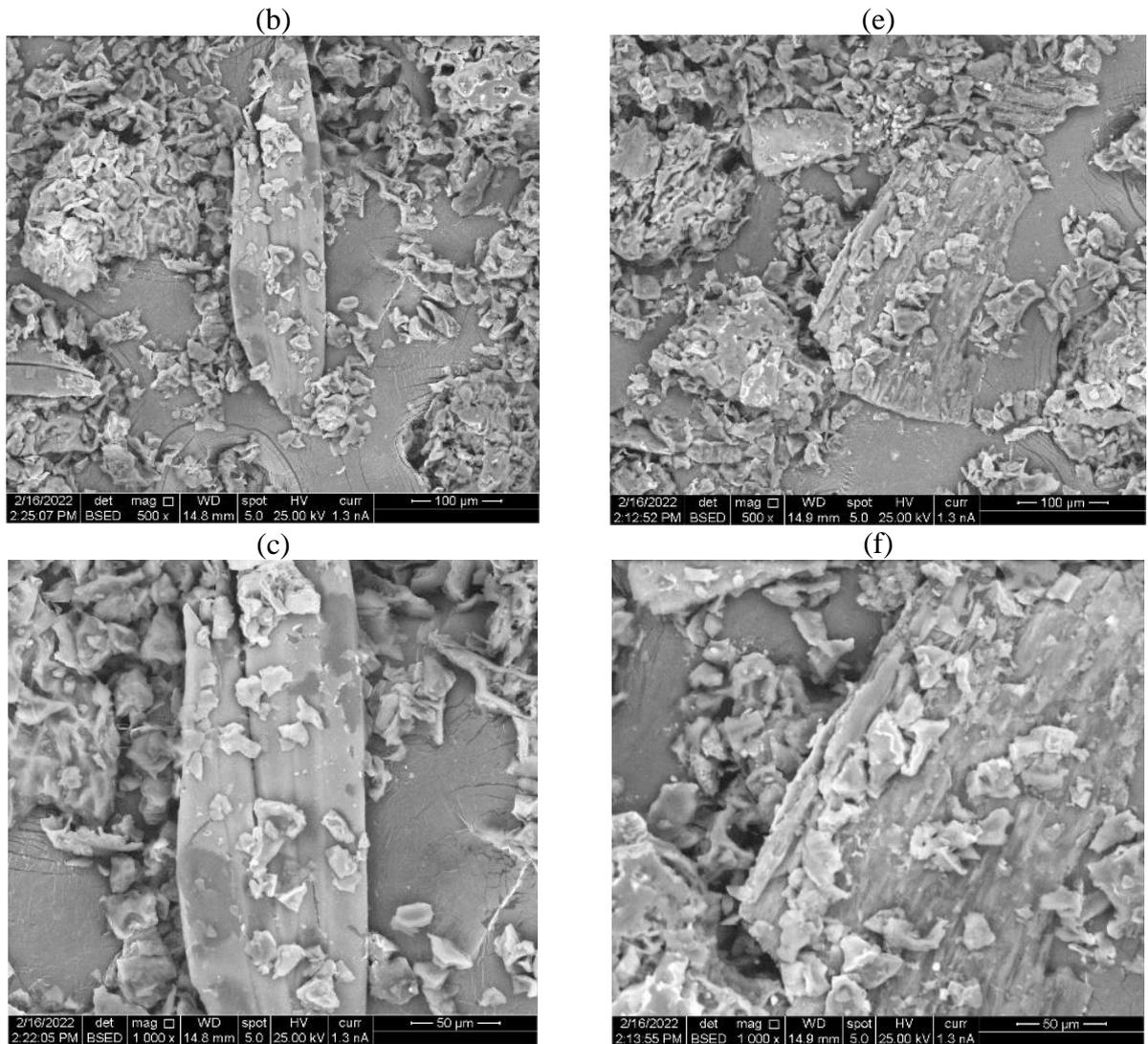
Fonte: Laboratório de caracterização microestrutural (LCM)

Por meio da Figura 5.5 é possível observar a presença de uma superfície homogênea exibindo um conjunto de grânulos da borra de café espalhados pela superfície de forma não uniforme, onde tais regiões apresentam uma textura porosa e também levemente fibrosa. Onde tais produtos sólidos podem ser utilizados em processos de adsorção de contaminantes orgânicos, bem como no tratamento de efluentes e na remoção de metais.

Já na Figura 5.6 é mostrado algo em comum que é a presença de cascas de café próprias da amostra escolhida. Mesmo após passar por rigorosos procedimentos de maceração e peneiramento tais cascas de café permanecem na amostra uma vez que o tratamento realizado na borra de café in natura não retirou lignina nem reduziu a área da amostra. O objetivo era utilizar o resíduo com bom desempenho de adsorção, mas que não necessitasse de muitos tratamentos químicos. Também é possível identificar que a borra tem uma característica rugosa com diversos poros distribuídos aleatoriamente em toda sua superfície. Nas maiores ampliações 13(c) e 13(f) é possível verificar na estrutura superficial da borra de café a presença de irregularidades, reentrâncias e cavidades, que comprovam a grande área superficial desse resíduo.

Figura 5.6 – Borra de café após tratamento com ampliação de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f) com vista de fibras em sua estrutura

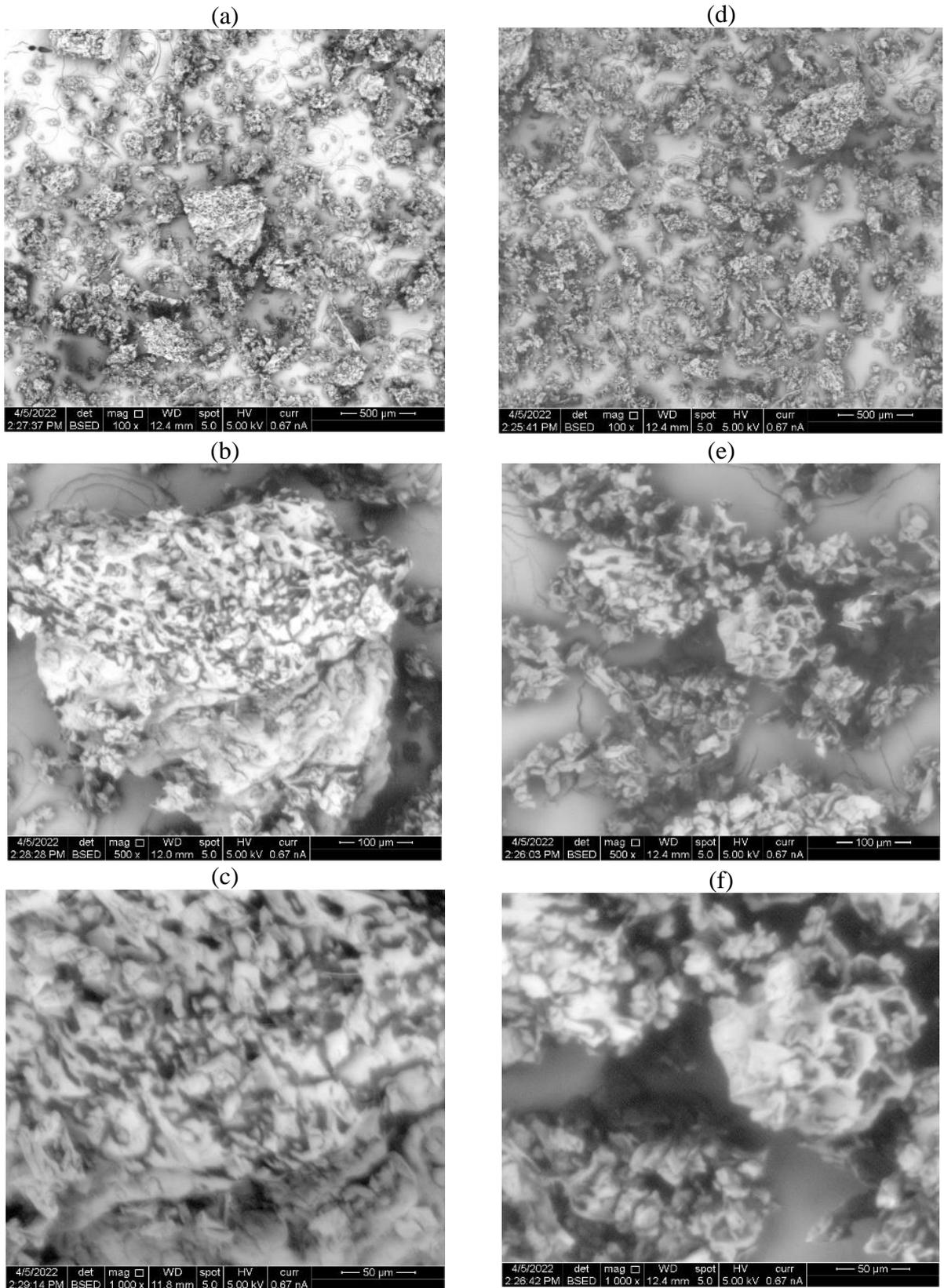




Fonte: Laboratório de caracterização microestrutural (LCM)

Após a realização dos experimentos de adsorção de amoxicilina na borra de café foi feita a análise com MEV para se obter visualização e comportamento do adsorvente. Na Figura 5.7 é mostrada a amoxicilina adsorvida na parte porosa da borra de café.

Figura 5.7 - Amoxicilina adsorvida em borra de café com ampliação de de 100× (a), 500× (b), 1000× (c), 100× (d), 500× (e) e 1000× (f)



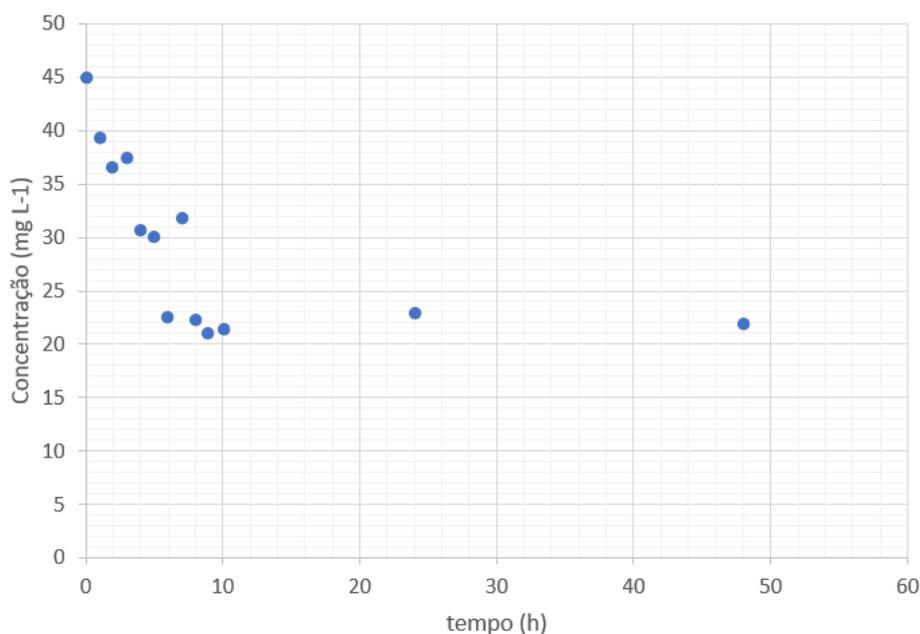
Fonte: Laboratório de caracterização microestrutural (LCM)

5.3 TEMPO DE CONTATO

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (PIMENTEL, 2018).

Na Figura 5.8 é mostrado o efeito do tempo de contato para a adsorção de amoxicilina no adsorvente de borra de café em solução com pH 6,0 e para as condições do ensaio com $C_{\text{inicial}} = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 29 \text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidade de agitação de 150 rpm e volume de amoxicilina de 50 mL, usando 1,0 g de borra de café. Além disso, foram retiradas amostras de 1 mL com intervalo de 1 hora até 10 horas, depois 24 h e 48 h e concentração inicial igual a 45 mg L^{-1} . É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante as primeiras horas de adsorção do antibiótico e as taxas de remoção menores alcançam o equilíbrio após 6 horas. Nas primeiras 6 horas a remoção de amoxicilina da solução chegou a 50% aproximadamente. Em 8 horas a remoção passa a ser em torno de 53%, correspondendo a um aumento de 3% em relação às 6 horas iniciais, ou seja, a cinética chega ao equilíbrio em 8 horas com 53% de adsorção do antibiótico na borra de café. A adsorção rápida de amoxicilina na fase inicial poderia ser atribuída à disponibilidade abundante dos sítios ativos na superfície da borra de café. Depois com a ocupação gradual desses sítios, a adsorção tornou-se menos eficiente.

Figura 5.8 - Variação do tempo de contato de amoxicilina na borra de café



5.4 ESTUDO DO PH NA EFICIÊNCIA DA ADSORÇÃO

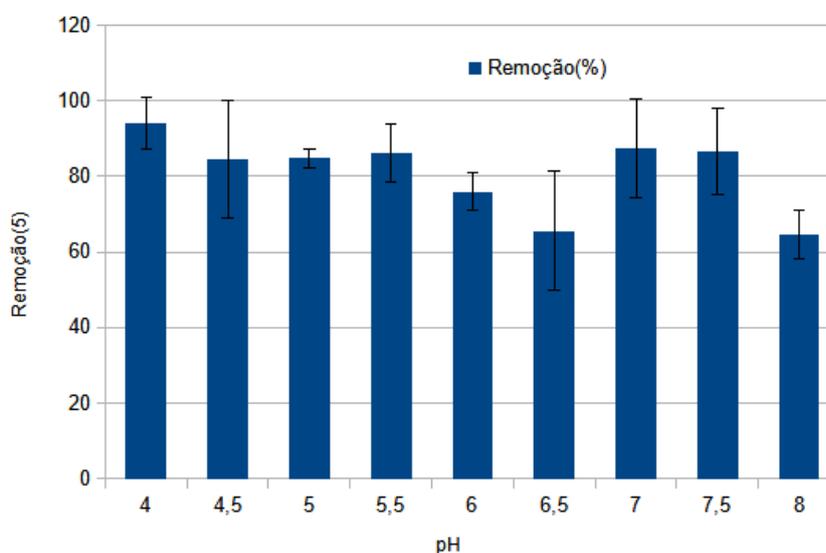
A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Quando materiais adsorventes são colocados em uma solução criam-se cargas elétricas em sua superfície devido à dissociação dos grupos hidroxilas presentes na superfície. Logo, dependendo do pH ou da concentração do meio, as superfícies do adsorvente podem ter carga líquida positiva, negativa ou neutra.

Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é seu o valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (SILVA, 2012).

Quitino (2021) encontrou o pH_{PZC} para a borra de café como 4,77. Logo, em valores de pH abaixo de 4,77 a superfície da borra de café está excessivamente protonada, ou seja, o material apresenta carga líquida positiva e em valores de pH acima de 4,77 a superfície da borra de café está desprotonada, nesse caso, carga superficial líquida do material será então negativa.

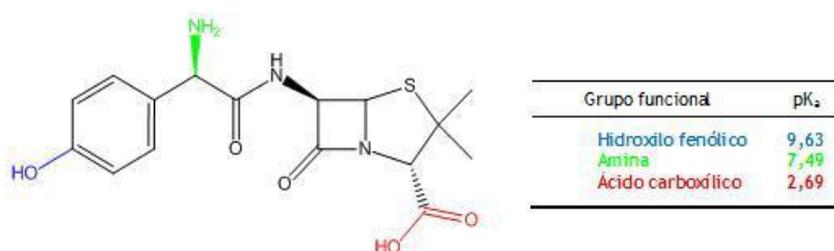
Para determinar qual seria o melhor pH para o processo de adsorção, foram feitas análises variando o pH de 4,0 a 8,0. Esses valores foram escolhidos tomando por base os valores de pH encontrados em águas fluviais do Estado da Paraíba, ou seja, essa é a faixa de pH em que os resíduos de amoxicilina podem ser encontrados nos efluentes. Fixando os parâmetros para temperatura 29 °C, agitação de 150 rpm, onde os resultados são mostrados na Figura 5.9.

Figura 5.9 - Efeito do pH na remoção percentual de amoxicilina



Nos ensaios de adsorção realizados com borra de café nos diferentes pHs, sua superfície estava com uma carga ligeiramente positiva nos pH 4 e 4,5; ligeiramente negativa no pH 5,0 e continuou negativa à medida que o pH aumentava até 8. Outro ponto a se analisar é o antibiótico. Amoxicilina apresenta três constantes de dissociação (pK_{a1} 2,69, pK_{a2} 7,49 e pK_{a3} 9,63). Considerando a dissociação da amoxicilina, pode-se prever o estado de ionização da molécula de acordo com seu pH, apresentando variados estados de ionização conforme o pH da solução, podendo ser encontrado em até quatro espécies ionizáveis diferentes. Por exemplo, no pH 7,0 a amoxicilina terá grupos carregados positiva ($-NH_3^+$) e negativamente ($-COO^-$), embora estes últimos deverão estar em maior proporção (Figura 5.10).

Figura 5.10 – Estrutura química da amoxicilina e seus pKas



Fonte: Silva (2009)

Por meio da Figura 5.10 é possível observar o percentual de amoxicilina removido das soluções em diferentes pH's. Onde podemos ver que para os pH's 4,0; 5,5; 7,0 e 7,5 apresentaram um percentual de remoção foi bastante favorável, porém todos apresentaram um valor significativo. É importante analisar a influência do pH com a finalidade de otimizar um sistema de adsorção com os diferentes pHs que o meio efluente pode estar. Para valores de pH intermédios (entre 3 e 6), a amoxicilina encontra-se sobre a forma de um zwitterion, estando as suas várias formas iônicas em equilíbrio elétrico. Assim, quando o ensaio foi realizado em pH 4,0; a superfície da borra de café estava positiva e a interação ocorreu provavelmente com a parte ácida da molécula que estava em sua forma negativa.

Nos ensaios realizados nos pHs a partir de 5,0; a superfície da borra de café estava carregada negativamente. Pode-se observar (Figura 5.10) que o percentual de remoção até o pH 6,5 foi menor que no pH 4,0. Nessa faixa de pH, a molécula de amoxicilina estava em sua forma de zwitterion e o grupo amino estava positivamente carregado. Já nos ensaios realizados com pH 7,0 e 7,5; observa-se um maior rendimento na adsorção. A superfície da borra de café está carregada negativamente, mas a concentração de grupos aminos positivamente carregados está bem menor (pK_a 7,49). Portanto, o modo de interação do antibiótico com seu adsorvente

mudou, refletindo-se no aumento do rendimento de adsorção. Nessa faixa de pH o grupo fenólico está carregado positivamente. No pH 8,0; a amoxicilina está negativamente carregada e a concentração de carga positiva do grupo fenólico está bem menor, logo observou-se diminuição na remoção do antibiótico da solução para a borra de café.

5.5 EFEITO DA AGITAÇÃO

Na Figura 5.11 é mostrada a diminuição da concentração de amoxicilina no meio durante os ensaios de adsorção em borra de café usando diferentes velocidades de rotação do Shaker. Esses experimentos foram realizados para verificar a melhor velocidade de agitação do adsorvente no processo de adsorção. Foi realizado análises com agitações distintas de 100, 150, 200 e 250 rpm. As amostras para as análises seguiram os mesmos parâmetros, durante 24 h, 29 °C e 7,0 pH. A concentração inicial de amoxicilina no meio era baixa o suficiente para tornar desprezível o efeito da difusão nos poros da borra de café, e assim, garantir a análise da resistência à transferência de massa externa a partícula de borra de café. Pode-se observar que as diferentes velocidades de agitação apresentaram efeitos diferentes durante o processo de adsorção antes de o sistema atingir o equilíbrio. Entretanto, não se observa, na Figura 5.12, diferença nos perfis de concentração nas diferentes velocidades de agitação, todas estão dentro do desvio padrão das amostras. Logo, a rotação mínima para se eliminar a influência da resistência externa ao transporte de massa é 100 rpm. Entretanto, devido a variância observada nessa velocidade de agitação ser muito grande, decidiu-se adotar a velocidade de agitação de 150 rpm como padrão para os demais ensaios de equilíbrio.

Figura 5.11 - Efeito da velocidade de agitação na adsorção de amoxicilina em borra de café

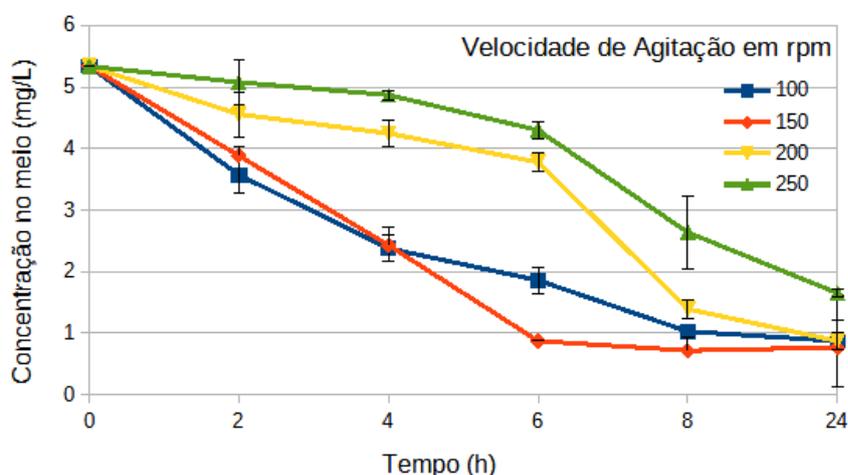
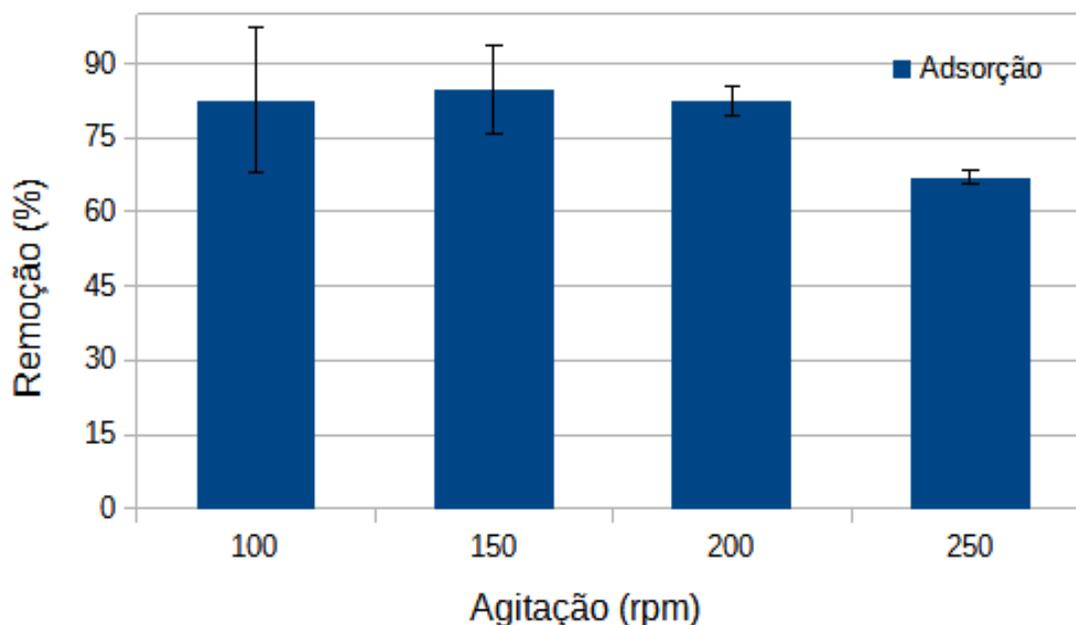


Figura 5.12 - Efeito da velocidade de agitação nos ensaios de equilíbrio de adsorção de amoxicilina em borra de café

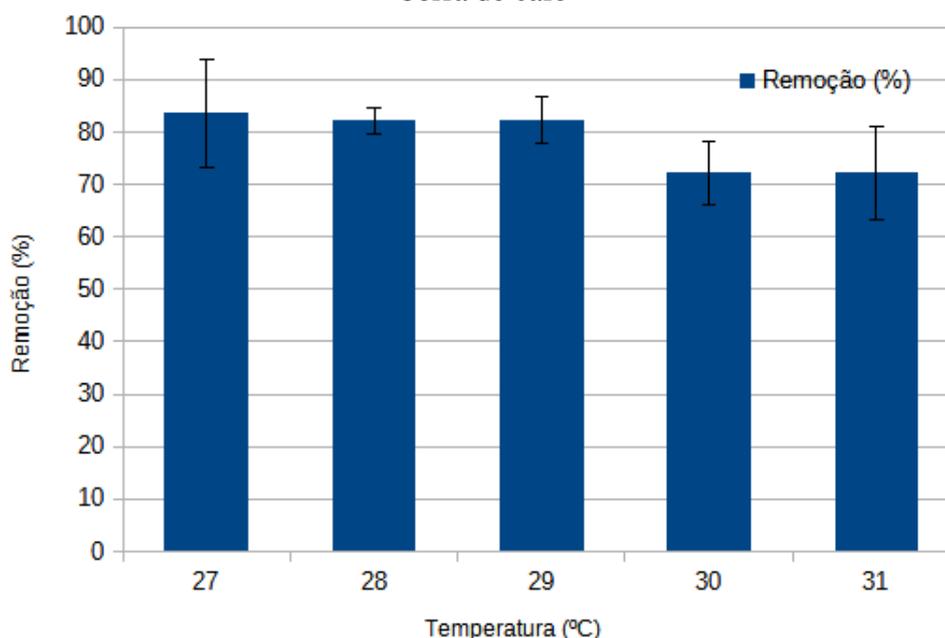


5.6 EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura no processo de adsorção vai atuar de formas diferentes dependendo se o processo for fisissorção ou quimissorção. De forma geral, a temperatura irá afetar a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e diminuição de atrasos de transferência de massa do adsorvato no meio. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção e somente acompanhando os ensaios de adsorção ao longo do tempo, em diferentes temperaturas, é possível analisar se a interação adsorvente/adsorvato é exotérmica ou endotérmica.

Para analisar qual seria o efeito da temperatura para o processo de adsorção de amoxicilina em borra de café, foram realizados ensaios nas temperaturas de 27, 28, 29, 30 e 31°C. Essa faixa de temperatura é encontrada nas águas dos rios do Estado da Paraíba ao longo do ano. Assim, uma futura ampliação de escala não necessitaria de ajuste na temperatura estudada ou realização de novos experimentos. As outras condições experimentais foram fixadas em pH 7,0 e velocidade de agitação 150 rpm. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.13. Os resultados indicam que a capacidade de adsorção foi decrescendo à medida que a temperatura foi aumentando. Esse comportamento mostra que a adsorção de amoxicilina pela borra de café é um processo exotérmico.

Figura 5.13 - Efeito da temperatura nos ensaios de equilíbrio de adsorção de amoxicilina em borra de café



5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Estudar a cinética de processos de adsorção fornece informação útil sobre a interação do adsorvato e adsorvente. A literatura apresenta diversos modelos cinéticos que descrevem a cinética de adsorção. Entre os mais utilizados estão os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os estudos cinéticos de adsorção de amoxicilina em borra de café foram realizados com diferentes concentrações iniciais, $T = 27\text{ °C}$, $\text{pH } 7,0$, velocidade de agitação de 100 rpm, volume de amoxicilina de 50 mL e massa de adsorvente de 1,0 g. Na Figura 5.14 são mostrados os ajustes de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os ensaios com adsorção de amoxicilina em borra de café. Pode-se observar que o modelo de pseudo-primeira ordem mostrou-se melhor ajustado aos dados experimentais. A Tabela 5.1 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para os modelos cinéticos e é possível comparar os modelos para diferentes concentrações iniciais de amoxicilina.

Figura 5.14 - Modelagem cinética da adsorção de amoxicilina em borra de café com $C_{\text{inicial}} = 2,0 \text{ mg/L}$, $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7,0$, velocidade de agitação de 100 rpm, volume de amoxicilina de 50 mL e massa de adsorvente de 1,0 g a) pseudo-primeira ordem e b) pseudo-segunda ordem

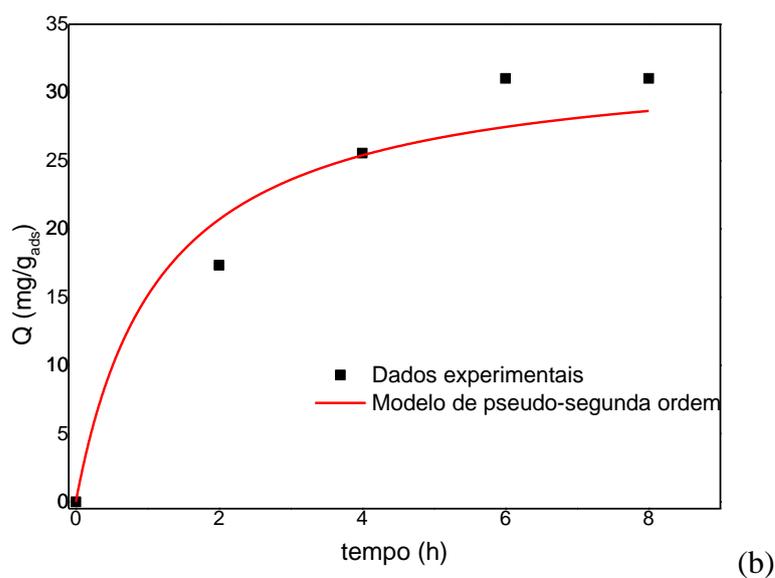
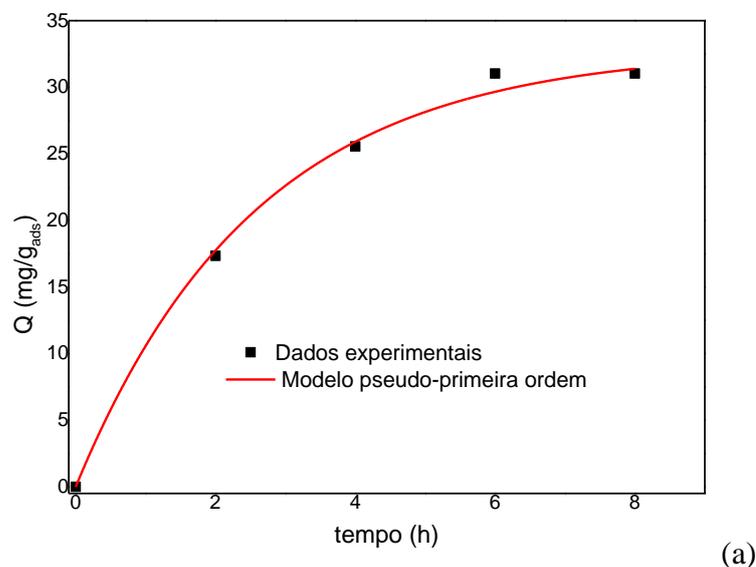


Tabela 5.1 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção da amoxicilina em borra de café

$C_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	R^2
1,0	$0,254 \pm 0,036$	0,9476	$0,0116 \pm 0,0039$	0,8649
2,0	$0,388 \pm 0,016$	0,9966	$0,0259 \pm 0,0063$	0,9563
3,0	$0,170 \pm 0,008$	0,9880	$0,0039 \pm 0,0004$	0,9689

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem conceitua que a velocidade de ocupação

dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, isto é, a adsorção ocorre pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente pelo tempo de contato entre ambos. A análise simplificada da cinética de adsorção foi proposta pela equação de Lagergren, em 1898, com modelo de pseudo-primeira ordem, para verificar a capacidade de adsorção de um sólido (HO E MACKAY, 1999). Já o modelo de pseudo-segunda prever que a adsorção ocorre de forma mais rápida e que o equilíbrio é alcançado mais rapidamente no processo de adsorção e dessorção, demonstrando que pode estar ocorrendo uma adsorção física. O modelo de pseudo-segunda ordem conceitua que a ocupação do adsorvente é proporcional ao quadrado de sítios ativos disponíveis, assim o processo pode ser caracterizado como natureza química, que pode envolver forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, também mantendo comportamento cinético em toda a faixa de tempo (HO e MCKAY, 1999; SOTILES, 2017). Pode-se observar que em todos os ensaios o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Este comportamento pode indicar um processo de adsorção física, em que o antibiótico ocupa o sítio ativo de forma mais lenta.

5.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados na temperatura de 27°C, pH 7,0; velocidade de agitação de 100 rpm com adição de 1 g de borra de café. Os resultados obtidos foram avaliados com os ajustes não lineares das isotermas de equilíbrio em modelos Linear, de Freundlich e de Langmuir de acordo com as respectivas equações:

$$q = K_{lin}C \quad (5.1)$$

$$q = K_{Fr}C^n \quad (5.2)$$

$$q = \frac{Q_m C}{K_{lan}C} \quad (5.3)$$

Em que q é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/L/m_{ads}), C é a concentração inicial de amoxicilina (mg/L), K_{lin} , K_{Fr} , e K_{Lan} são os parâmetros linear, Freundlich e Langmuir respectivamente. Além disso, n é o parâmetro de Freundlich relativo a magnitude da força motriz de adsorção e Q_m é a capacidade máxima de adsorção. Algumas suposições foram feitas para o modelo de adsorção: o processo ocorreu sob condições isotérmicas, a porosidade da

borra de café era constante e homogênea ao longo de toda partícula.

Pode-se observar na Figura 5.15 os modelos testados e que o melhor ajuste dos dados experimentais ocorreu quando foi usado o modelo de Freundlich (Tabela 5.2). O coeficiente de correlação linear, R^2 , mostra que os dados de equilíbrio são melhores interpretados pela isoterma de Freundlich. Ao analisar a forma do modelo de Freundlich, pode-se observar que a distribuição de energia dos sítios de adsorção é do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como a considerada no modelo de Langmuir. Assim, pode-se afirmar que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação da amoxicilina ocorre fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente, pois a natureza da borra de café é de um adsorvente altamente heterogêneo. Em geral, quanto maior o valor de n (constante de Freundlich), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. O valor encontrado neste trabalho é pouco maior que 1 (1,47), mostrando que a ligação entre amoxicilina e a borra de café tem uma energia menor.

Figura 5.15 - Curva de equilíbrio para diferentes concentrações iniciais e modelos linear, de Freundlich e de Langmuir ajustados aos dados experimentais.

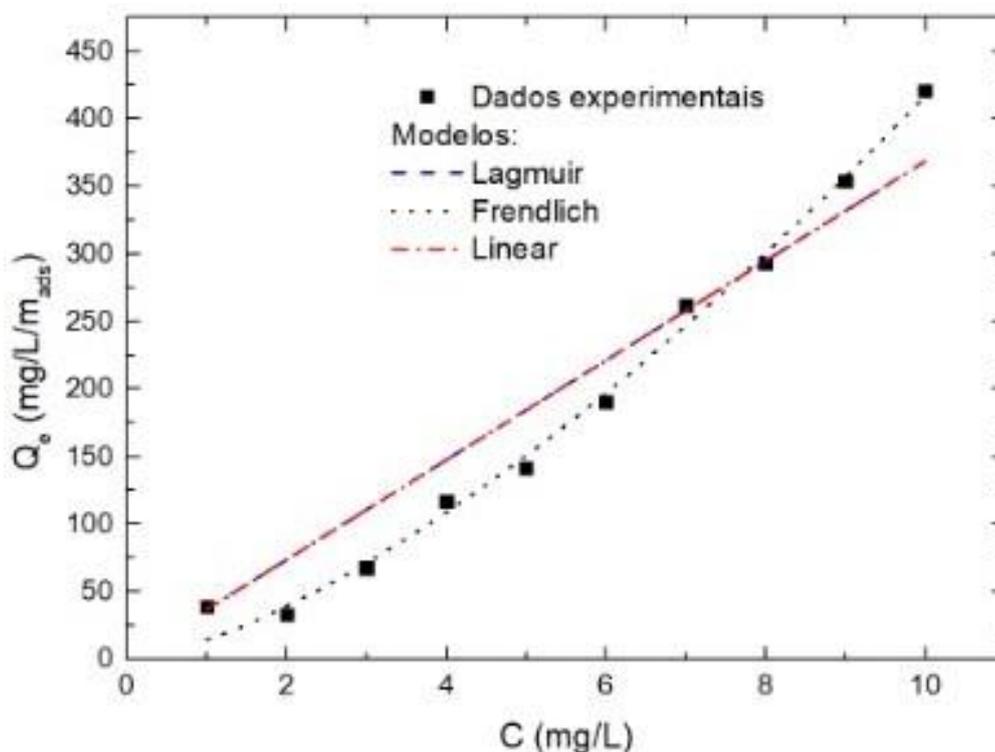


Tabela 5.2 - Parâmetros de isoterma para adsorção de amoxicilina em borra de café

Isotermas	Parâmetros	R²
Linear	$K_{lin} = 36,88 \pm 1,74$	0,9370
Freundlich	$K_{Fr} = 14,20 \pm 1,96$ $n = 1,468 \pm 0,065$	0,9920
Langmuir	$Q_m = 4,99 \times 10^8 \pm 1,70 \times 10^{14}$ $K_{lan} = 1,35 \times 10^7 \pm 4,63 \times 10^{12}$	0,9291

É possível observar que o aumento da concentração inicial gera um maior valor de concentração de amoxicilina residual no equilíbrio. Era de se esperar que os melhores resultados para a adsorção seriam obtidos com as soluções mais diluídas, porém devido a grande quantidade de adsorvente disponível e o tempo de adsorção empregado foi possível perceber que quase todas as soluções mostradas tiveram uma taxa de remoção de amoxicilina alta. A isoterma de Freundlich representa sistemas não ideais, superfície heterogêneas e adsorção em multicamadas podendo aplicar este modelo a superfícies não uniformes, como é o caso do adsorvente estudado neste trabalho: borra de café. Pode-se confirmar tal superfície por meio das micrografias obtidas pelo MEV.

6 CONCLUSÕES

Diante do que foi exposto, é possível observar que o método de tratamento da borra de café foi eficaz, visto que a mesma não apresentou desprendimento da cor durante os experimentos.

- Para o TG temos uma suave perda de peso do material em 100 °C e uma alta decomposição da borra de café em 230 °C, onde é possível observar o início da pirólise convertendo o material em resíduo no ponto de 350 °C. Já as curvas de DTG apresenta o maior pico que ocorre em torno de 315 °C.
- Através do DRX observou-se que a amostra apresenta bandas mais largas em torno de $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$ que correspondem às reflexões da estrutura micrografítica desordenadas.
- Pela análise de MEV é possível observar a presença de uma superfície homogênea exibindo um conjunto de grânulos da borra de café espalhados pela superfície de forma não uniforme, onde tais regiões apresentam uma textura porosa e também levemente fibrosa. Onde tais produtos sólidos podem ser utilizados em processos de adsorção de contaminantes orgânicos, bem como no tratamento de efluentes e na remoção de metais.
- Com a variação do adsorvente, 1g de borra para diferentes concentrações, obteve um bom resultado para o processo de adsorção com boa taxa de remoção. Além disso, verificou-se que para o pH 7,0, agitação de 100 rpm, temperatura de 27°C e volume de 50 ml de amoxicilina, a mesma apresenta uma rápida adsorção durante as 8 primeiras horas permanecendo constante e sem variação, mostrando que o ponto de equilíbrio foi atingido.
- Segundo os parâmetros obtidos pela modelagem de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterso, a borra de café se mostrou um bom adsorvente para a amoxicilina. Mediante os ajustes não lineares para determinar as isotermas de Langmuir, Redlich-Peterson e Freundlich, os resultados, foram satisfatórios e coerentes.

REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 28 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 298-303, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.003
- BARICCATTI, R. A.; SILVA, C.; SOUZA, M. L.; LINDINO, C. A.; ROSA, M. F. Degradação hidrolítica e fotoquímica da amoxicilina na presença de β -ciclodextrina. **Eclética Química**, v. 33, p. 79-84, 2008.
- BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga sargassum filipendula e em seus derivados**. 152 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- CAETANO, M.; MARIANO, C. R. F.; MOURA, R. F. N.; OLIVEIRA, T. N. S.; CAETANO, P. M. A. **Síntese de nanopartículas de ferritas e sua aplicação como adsorventes na remoção de amoxicilina em água**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemical-engineeringproceedings/cobecic2019/EAT106.pdf>. Acesso em: 09/08/2021.
- CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações**. 137 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1592-1601, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.05.021
- COELHO, G. O. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biopoliméricos compostos majoritariamente por galactomananas recuperadas da borra de café**. Belo Horizonte, 149 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- CREA, F.; CUCINOTTA, D.; DE STEFANO, C.; MILEA, D.; SAMMARTANO, S.; VIANELLI, G. Modeling solubility, acid–base properties and activity coefficients of amoxicillin, ampicillin and (+) 6-aminopenicillanic acid, in NaCl (aq) at different ionic strengths and temperatures. **European journal of pharmaceutical sciences**, v. 47, p. 661-677, 2012. DOI: 10.1016/j.ejps.2012.08.005
- DA̧BROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001. DOI: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. 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, p. 1193-1197, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000700017

FERREIRA, B. B. A. **Avaliação das resinas de troca iônica (Amberlite IRA 67 e IRA 96) para adsorção de ácido láctico obtido a partir do glicerol em coluna de leito fixo**. Fortaleza, 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

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

SILVA FILHO, C. J.; 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**. Anais/Resumos da 62ª Reunião Anual da SBPC, 2011. Disponível em: <http://www.sbpnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pivic/trabalhos/DIANA_LA.PDF>. Acesso em: 09/08/2021.

FRANCO, M. A. E. D. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 201 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

GABOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Wiley-Blackwell, 2008.

GARCIA, E. F. **Estudo sobre desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio aporé-ms/go, utilizando-se adsorventes sólidos**. 305 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2014.

GARCÍA-MATEOS, F. J.; RUIZ-ROSAS, R.; MARQUÉS, M. D.; COTORUELO, L. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 18–30, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.144

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3ª. ed. Prentice-Hall International, 1993.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD D. K.; AHMAD A. L. Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 499-506, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.098

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, pp. 451-465, 1999. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5

MARIN, P. **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2**. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6ª. Ed, McGraw-Hill International, 2001.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, v. 27, p. 1129-1138, 2007. DOI: 10.1016/j.wasman.2006.06.009

NGUYEN, V. L.; CHEN, W.H., YOUNG, T.; DARBY, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small scale column tests. **Water research**, v. 45, p. 4069–4080. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.037

OLIVEIRA, T. A. D. **Remoção de cromo VI em efluentes sintéticos utilizando borra de café como adsorvente**. 52 p. Trabalho Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PEREIRA, P. L. M.; SANTOS, M. M.; FÖEGER, L. B.; SANTOS, P. A. D.; BORGES, R. M. **Estudo da taxa de adsorção de amoxicilina e cafeína em carvão ativado granulado e em pó**. Congresso ABES FESSAN 2017. Disponível em: <<https://abesnacional.com.br/XP/XP-EasyArtigos/Site/Uploads/Evento36/TrabalhosCompletosPDF/II-410.pdf>>. Acesso em: 09/08/2021.

PIMENTEL, R. L. G. **Adsorção de cromo VI utilizando carvão ativado produzido do mesocarpo do coco verde**. 52 p. Trabalho Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

QUITINO, M. S. **Utilização de resíduos de café para remoção adsortiva de corantes em solução aquosa**. 59 p. Monografia (Trabalho de conclusão do curso de Química Tecnológica e Industrial) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

RIVERA, W.; VELASCO, X.; GÁLVEZ, C.; RINCÓN, C.; ROSALES, A.; ARANGO, P. Effect of the roasting process on glass transition and phase transition of Colombian Arabic coffee beans. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 385–390, 2011. DOI: 10.1016/j.profoo.2011.09.059

RHEINHEIMER, M. O. W. **Remoção de paracetamol por adsorção em carvão ativado: processo em batelada e coluna de leito fixo**. 57 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

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

ROCHA, A. V. P. **Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado**. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption.

Journal of Environmental Management, v.70, p. 157-164, 2004. DOI: 10.1016/j.jenvman.2003.11.004

SÁ, T. A. P.; NETO, J. R.O.; RIBEIRO, T. S.S. Métodos de Remoção do Antibiótico Amoxicilina em Solução via Hidrólises Ácida e Alcalina. **Revista Processos Químicos**, v. 12, p. 25-32, 2018. DOI:10.19142/rpq.v12i23.421.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para adsorção de antibiótico—amoxicilina**. 50 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p.786-794, 1959. DOI: 10.1177/004051755902901003

SILVA, J. A. A. A. D. **Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leite fixo com casca de amêndoa carbonizada**. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2009.

SILVA, L.; FRANCA, A.; OLIVEIRA, L. **Utilização de borra de café na produção de adsorventes para remoção de compostos fenólicos**. 8º Encontro Brasileiro de Adsorção, Foz do Iguaçu – PR, Brasil, 2010. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/259000727_Utilizacao_de_borra_de_cafe_na_producao_de_adsorventes_para_remocao_de_compostos_fenolicos>. Acesso em: 09/08/2021.

SILVA, M. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SILVA, N. C. D. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 179 p. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) –Universidade Estadual Paulista, Ilha Formosa, 2015.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 83p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

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. DOI: 10.1590/S1517-707620150002.0055

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil CI Reactive Blue 203**. 98p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

THUROW, E. P. **Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido sorvente**. 35 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

VIEIRA, K. **Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando poli (ácido lático) e borra de café.** 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências Mecânicas) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Joinville, 2021.

VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SCALIANTE, M. H. N. O.; GIMENES, M. L. **Estudo da caracterização e aplicabilidade da resina fenólica no processo de adsorção de amoxicilina e azul de metileno.** 10º Encontro Internacional de Produção Científica, 2017. Disponível em: < <https://proceedings.science/epcc/papers/estudo-da-caracterizacao-e-aplicabilidade-da-resina-fenolica-no-processo-de-adsorcao-de-amoxicilina-e-azul-de-metileno?lang=en>>. Acesso em: 09/08/2021.

VICENTIN, B. M. **Estudo da remoção do antibiótico amoxicilina em meio aquoso: utilização da perlita expandida e casca de pistache in natura como adsorventes.** 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica.** 136 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

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. DOI: 10.1016/j.cej.2013.08.118

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** 154 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.