

# Remoção de negro de eriocromo T de solução aquosa utilizando casca de café como bioadsorvente

<sup>1</sup>Nathan Almeida Amancio, <sup>2</sup>Poliana Coste e Colpa, <sup>3</sup>Cíntia Moda Salatino Guardabaxo, <sup>4</sup>Carla Beatriz Silva, <sup>5</sup>Leandro Gustavo da Silva

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Muzambinho, amancionat@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Muzambinho, poliana.colpa@muz.ifsuldeminas.edu.br

<sup>3</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Muzambinho, cintiamoda@gmail.com

<sup>4</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Muzambinho, carla.silva@sou.unifal-mg.edu.br

<sup>5</sup>Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – Campus Muzambinho, leandro.silva@muz.ifsuldeminas.edu.br

Received in: 11/01/2024

Accepted in: 22/05/2024

## Resumo

O corante negro de eriocromo T pertence à classe dos azo corantes e é frequentemente utilizado como indicador em titulações complexométricas e como corante de tingimento de fibras em processos industriais. Constitui uma ameaça direta para a saúde humana e ao meio ambiente devido à sua natureza tóxica e cancerígena. É essencial separar esse corante de águas residuais antes do seu lançamento em corpos aquáticos. Neste trabalho, avaliou-se a capacidade de adsorção de negro de eriocromo T em solução aquosa conferida às fibras da casca de café modificadas quimicamente ou não. Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata e batelada. Os resultados obtidos foram ajustados e apresentados em forma de isotermas de adsorção utilizando o modelo de Langmuir-Freundlich. O valor de massa de corante adsorvido foi de  $483,9 \text{ mg} \pm 17,35 \text{ mg}$  e  $547,2 \text{ mg} \pm 22,98 \text{ mg}$  de negro de eriocromo T por grama de casca de café não modificada e modificada quimicamente, respectivamente, indicando grande potencial da casca de café como adsorvente para a remoção de azo corantes aniônicos em solução aquosa.

**Palavras-chave:** Bioadsorção. Corante. Isotherma. Contaminação.

## Introdução

Os corantes reativos, caracterizados por conterem um grupo eletrofílico reativo, são amplamente utilizados no Brasil para tingimento de algodão. Esse tipo de corante, que inclui grupos cromóforos como azo e antraquinona, realiza reações químicas diretas por meio da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Esses corantes desempenham um papel preponderante no cenário brasileiro de tintura de algodão (ROYER, 2012). Conforme pesquisas recentes, aproximadamente 12 % dos corantes têxteis são perdidos durante os processos de manufatura e processamento, enquanto cerca de 20 % são descartados como efluentes industriais (CALVETE, 2011).

Acrescente apreensão acerca da contaminação de ambientes aquáticos por corantes tóxicos

reflete a capacidade intrínseca desses compostos em causar danos ambientais significativos (BRANDT; UMBUZEIRO; ALBUQUERQUE, 2021). Esse fenômeno resulta na diminuição da transparência da água, dificultando a penetração da radiação solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética das plantas (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016). Além disso, a presença desses corantes pode acarretar efeitos adversos à saúde humana, como alergias, irritações cutâneas, câncer e mutações genéticas, particularmente quando a água contaminada é utilizada para consumo humano (GUARATINI; ZANONI, 2000; YAGUB; SEN; ANG, 2012).

O corante negro de eriocromo T (NET), também conhecido como [1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfonato de sódio] de acordo com as regras da International Union of Pure and Applied Chemistry

(IUPAC);  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ , 461,68 g mol<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\text{máx}} = 612 - 616$  nm; é extremamente tóxico para seres vivos (BARKA *et al.*, 2011; DELLAMATRICE, 2005), provocando efeitos duradouros. Sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 1.

Diante da potencial contaminação das águas por corantes, especialmente quando destinadas ao abastecimento público, torna-se imperativo adotar tecnologias eficientes para a remoção desses contaminantes. Wanga e Chen (2006) indicam que os métodos convencionais de tratamento de água exibem eficácia limitada na remoção de corantes têxteis, além de possuírem elevado custo, motivando a exploração de diversas técnicas (DA SILVA *et al.*, 2018; ODY; FÉLIS; HARO, 2014).

Diversas técnicas, isoladamente ou em combinação, têm sido empregadas para a remoção de corantes em água, incluindo degradação fotocatalítica, oxidação, membranas, ozônio e adsorção. A adsorção destaca-se como um dos métodos mais amplamente utilizados devido à sua eficiência, capacidade e aplicabilidade em larga escala (SALMAN; AL SAAD, 2012).

A biossorção é caracterizada pela utilização de resíduos naturais como adsorventes. Pesquisas nesse âmbito já estão em andamento, sendo que Arruda (2003) comparou a capacidade

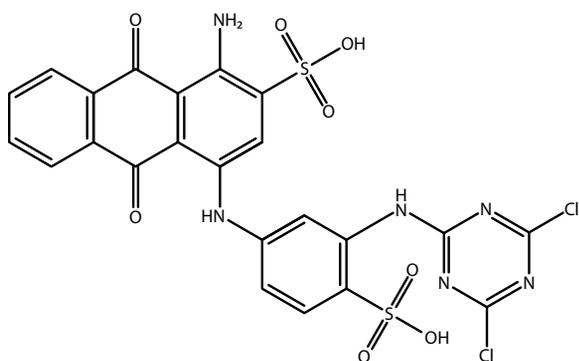
adsorvente de resíduos de maçã, casca de arroz e esponja natural. Outros estudos, como os de Reis, Oliveira e Rocha (2005) sobre o uso de casca de café e Silva *et al.* (2013) sobre a fibra de coco verde como adsorventes de metais pesados, demonstram o potencial de diferentes materiais para essa aplicação.

Nesse sentido, um exemplo de matéria-prima abundante é a casca de café, proveniente do beneficiamento do café. Ao beneficiar o café da variedade Acaiaá, obtém-se aproximadamente 60 % de casca em massa, enquanto para a variedade Mundo Novo esse valor é de 53,4 %, e para a variedade Catuaí, cerca de 48,5 %. (SFREDO, 2006). A exploração eficiente desse subproduto agroindustrial, especialmente na região de Muzambinho, como agente adsorvente de corantes, como o NET, surge como uma contribuição relevante para o avanço científico do país e o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

A maioria das pesquisas relacionadas ao aproveitamento da casca de café tem sido realizada no Brasil. O uso de resíduos agroindustriais na alimentação animal já é objeto de estudo, visando a redução de custos de produção. Nesse contexto, novas pesquisas sobre o uso da casca de café, seja ela modificada quimicamente ou não, como adsorvente natural de corantes, revelaram-se promissoras para o desenvolvimento tecnológico e sustentável do país, sobretudo na região de Muzambinho.

Diante do grave problema ambiental, atribuível ao descarte indiscriminado de efluentes contendo corantes altamente tóxicos, como o negro de eriocromo T (NET), torna-se imperativo empregar tecnologias eficientes na remoção desses contaminantes de ambientes aquáticos. Com isso, objetivou-se avaliar a eficiência da utilização do resíduo obtido após o beneficiamento de café na adsorção do corante negro de eriocromo T, dissolvido em solução aquosa. Outro objetivo avaliado neste

**Figura 1.** Estrutura química do corante negro de eriocromo T.



Fonte: elaboração própria.

experimento foi a avaliação e a constatação do potencial uso da modificação química da casca de café por meio da acidificação para proporcionar melhorias nos resultados obtidos.

## Material e métodos

### Obtenção e caracterização dos bioadsorventes obtidos da casca de café

A biomassa escolhida para a realização deste projeto foi a casca de café, um resíduo agroindustrial proveniente do beneficiamento do café arábica da cidade de Muzambinho. A casca de café utilizada neste estudo é proveniente de um processo de beneficiamento por via seca. Portanto, não foi necessário nenhum processo complementar de secagem. Assim sendo, o único processo ao qual a casca de café foi submetida, antes da realização dos experimentos, foi o de moagem e extração em soxhlet para a purificação da casca de café (DA SILVA *et al.*, 2011). Parte da casca de café purificada (CC) foi acidificada com solução de HCl a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em que o sistema foi mantido por agitação constante por 24 horas. Após esse procedimento, o produto obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até pH neutro e designado como casca de café que foi submetida ao processo de acidificação (CCA) (DA SILVA *et al.*, 2011).

### Estudo cinético e de equilíbrio na remoção do corante NET em solução aquosa

Os estudos de adsorção para a avaliação dos bioadsorventes na remoção do corante NET de soluções aquosas foram realizados em triplicata e batelada (DA SILVA, 2014). A quantidade e a porcentagem de corante adsorvido pelos adsorventes foram calculadas utilizando as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot f \quad (1)$$

$$\%Remoção = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2)$$

Em que:

$q$  = valor de corante removido pelos adsorventes (mg g<sup>-1</sup>).

$C_o$  = concentração inicial de corante o qual está em contato com o adsorvente (mg L<sup>-1</sup>).

$C_f$  = concentração final de corante (mg L<sup>-1</sup>) após o processo de adsorção.

$m$  = massa de adsorvente (g).

A equação de pseudo primeira ordem (Equação 3), de pseudo segunda ordem (Equação 4), a equação de ordem geral (Equação 5) e de difusão intrapartículas (Equação 6) foram adotadas para investigar a cinética de adsorção dos corantes removidos pelos bioadsorventes:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (3)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]} \quad (4)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_N \cdot (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (5)$$

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (6)$$

Em que:

$t$  representa o tempo em segundos;  $q_t$  representa a concentração inicial do corante adsorvido;  $q_e$  representa a concentração no equilíbrio do corante adsorvido;  $K_N$  representa a constante de velocidade;  $k_{id}$  representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula;  $C$  representa uma constante que está relacionada com a espessura da camada limite;  $n$  é a ordem geral; e  $k_1$  e  $k_2$  são constantes (DA SILVA, 2014).

Para avaliar os parâmetros físico-químicos que foram obtidos, dois modelos matemáticos de isoterma foram utilizados:

– Modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

A expressão matemática para o modelo de Langmuir é mostrada na Equação 7:

$$q_e = \frac{Q_{máx} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Em que:

$q_e$  representa a quantidade adsorvida de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_{\text{máx}}$  representa a capacidade máxima de adsorção do adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  representa a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ); e  $C_e$  representa a concentração de equilíbrio do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

– Modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

A Equação 8 é uma expressão matemática para o modelo de Freundlich:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

Em que:

$K_F$  representa a constante de equilíbrio de Freundlich [ $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ];  $n_F$  é um expoente adimensional da equação de Freundlich.

## Resultados e discussão

A curva de calibração obtida para a quantificação de NET adsorvido pela CC e pela CCA teve ajuste conforme a seguinte equação:  $y = 0,011x - 0,0053$ , com  $r^2$  no valor de 0,9991.

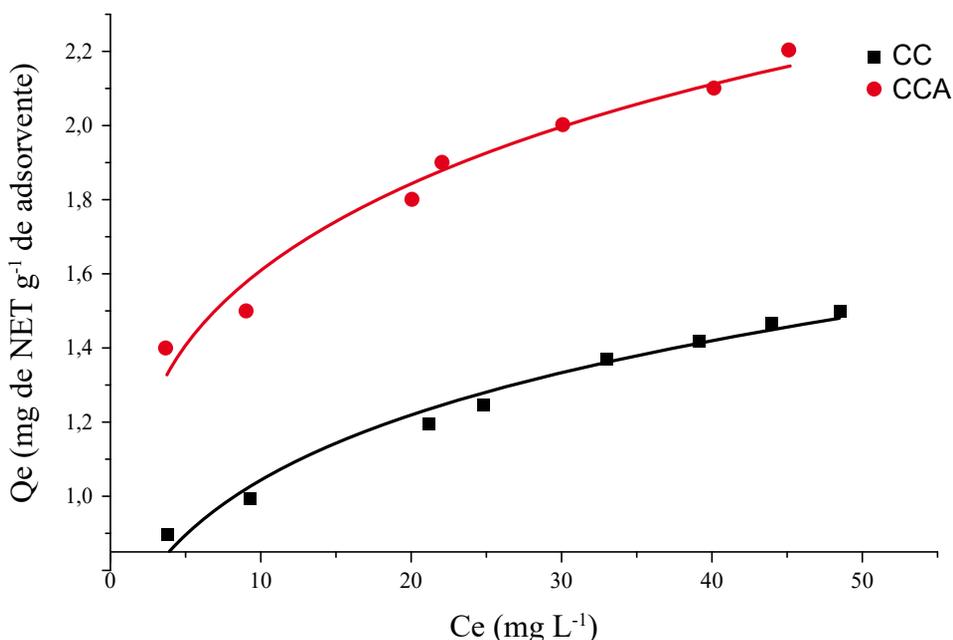
As isotermas de adsorção, segundo o modelo de Langmuir-Freundlich, obtidas após

a realização dos experimentos podem ser observadas na Figura 2.

Os parâmetros obtidos após ajuste dos resultados segundo o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich são mostrados na Tabela 1. Observa-se que a quantidade máxima do corante negro de eriocromo T (NET) adsorvida foi respectivamente de  $483,9 \text{ mg} \pm 17,35 \text{ mg}$  e  $547,2 \text{ mg} \pm 22,98 \text{ mg}$  para cada grama de CC e CCA utilizada no processo de adsorção. Esses valores são aproximadamente nove vezes maiores quando comparados com o obtido pelo estudo de Dave, Kaur e Khosla (2011), que, ao aplicarem como agente adsorbente casca de eucalipto para adsorção do corante NET, obtiveram valor de  $Q_m$  de  $52,32 \text{ mg g}^{-1}$ , o que mostra a eficiência da CC e CCA como agente adsorbente do corante NET.

Verifica-se maior capacidade de adsorção da CCA, ou seja, modificar a estrutura química das fibras de café por meio da acidificação anteriormente ao processo de adsorção forma um bioadsorbente que promove maior interação adsorbente/adsorbato em solução aquosa já que

**Figura 2.** Isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir-Freundlich obtidas após a realização dos experimentos em Muzambinho – MG



Fonte: Elaborado pelos autores

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir-Freundlich da adsorção de NET pela CC e CCA

Isoterma	Fibras	Parâmetros		
Langmuir-Freundlich	Fibras	Qm(mg g <sup>-1</sup> )	n	r <sup>2</sup>
Q <sub>e</sub> = Q <sub>m</sub> · K <sub>L</sub> · C <sub>e</sub> <sup>n</sup> /1 + K <sub>L</sub> · C <sub>e</sub> <sup>n</sup>	CC	483,9 ± 17,35	0,2196	0,9731
	CCA	547,2 ± 22,98	0,1953	0,9564

Legenda: Na fórmula, Q<sub>e</sub> representa a concentração no equilíbrio do corante adsorvido; Q<sub>m</sub> representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; e C<sub>e</sub> representa a concentração de equilíbrio do corante. CC é equivalente à casca de café sem ser submetida a tratamentos químicos. CCA representa a casca de café que foi submetida ao processo de acidificação.

o corante NET possui estrutura química aniônica (ALAMZEB *et al.*, 2022).

O valor da constante n menor do que 1 para CC e CCA é um indicativo da heterogeneidade dos processos de adsorção, já os valores de r<sup>2</sup>, é uma comprovação de que os resultados obtidos se ajustam adequadamente ao modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich.

Calciolari *et al.* (2022) encontraram a capacidade máxima de adsorção (Q<sub>m</sub>) de Pele Prata de Café de 313,69 mg g<sup>-1</sup>, para o corante azul de metileno. Esse resultado é superior a outros materiais de baixo custo utilizados para esse intuito, mesmo sendo inferior aos obtidos neste trabalho, analisando a casca resultante do processo de beneficiamento do café, com ou sem acidificação química. A borra do café também possui alta eficiência de remoção para os corantes safranina T (Q<sub>m</sub> = 439,44 mg g<sup>-1</sup>), verde malaquita (Q<sub>m</sub> = 1.328,53 mg g<sup>-1</sup>) e mistura de corantes (Q<sub>m</sub> = 168,99), a depender da temperatura utilizada (QUITINO, 2021), o que indica o potencial do uso dos resíduos provenientes da atividade cafeeira na bioadsorção de moléculas oriundos de corantes têxteis dissolvidas em solução aquosa.

## Conclusões

As fibras de CC e CCA foram eficientes como adsorventes para remoção de NET em solução aquosa, já que foi demonstrada alta capacidade de adsorção do corante NET de solução aquosa

pelos fibras de casca de café modificadas quimicamente ou não. Isso fica evidente quando os resultados obtidos são comparados com os encontrados na literatura, o que indica uma futura aplicação desse biomaterial no tratamento de águas residuais contaminadas com corantes.

## Referências

ALAMZEB, M.; TULLAH, M.; ALI, S.; IHSANULLAH.; KHAN, B.; SETZER, W. N.; AL-ZAQRI, N.; IBRAHIM M. N. M. Kinetic, thermodynamic and adsorption isotherm studies of detoxification of eriochrome black T dye from wastewater by native and washed garlic peel. **Water**, v. 14, n. 22, p. 1- 16, 2022.

ARRUDA, M. A. Z. Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, 8., 2003, Jaguariúna. **Anais [...]**. Jaguariúna, 2003.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; EL MAKHFOUK, M. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymushispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 2, p. 320- 326, 2011.

BRANDT, K.; UMBUZEIRO, G. A.; ALBUQUERQUE, A. F. de. Ecotoxicidade aquática de efluentes industriais têxteis que utilizam

corantes em seus processos. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 29., 2021, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: Unicamp, 2021. p. 1-4. Disponível em: <https://www.prp.unicamp.br/inscricao-congresso/resumos/2021P18921A364180250.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

CALCIOLARI, A. R.; PIRES, N. J.; TRUGILHO, P. F.; JUNIOR, M. G. Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (*Coffee silverskin*) como bioadsorvente de baixo custo. **Matéria**, v. 27, n. 3, p. 1-19, 2022.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRS, 2011. 211p.

DA SILVA, R. I. F. M.; SALVADOR, M. M. DOS S.; DOS SANTOS, F. E. P.; FERREIRA, F. G. D.; SOBRINHO, M. A. DA M.; AZEVEDO, F. G. Tratamento de efluentes na remoção de corantes utilizando biomassas. **Revista Eletrônica da Estácio Recife**, v. 4, n. 2, p. 1- 9, 2018.

DA SILVA, L.G. **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina–metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas**. Tese de Doutorado. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2014. 107 p.

DA SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; DE MELO, G.P.; PINTO, R.; LIMA, E.C.; FERNANDES, T. H. M.; CALVETE, T. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 620- 628, 2011.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da estação de tratamento de águas residuárias**

**de Americana**, SP. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Piracicaba, 2005. 137 p.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Physical Chemistry Society**, v. 40, n. 9, p. 1361- 1368, 1906.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Revista Química Nova**, v. 1, n. 23, p. 71- 78, 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Hn6J5zNqDxVJwX495d4fnLL/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 29 fev. 2024.

DAVE, N. P.; KAUR, S.; KHOSLA, E. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 53- 60, 2011.

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

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39- 46, 2016.

ODY, D. A.; FÉLIS, L. A.; HARO, N. K. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por adsorção com carvão ativado**. 2014. 38 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/109711/000950647.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 29 fev. 2024.

QUITINO, M. S. **Utilização de resíduo de café para remoção adsorptiva de corantes em solução aquosa**. 2021. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Tecnológica e Industrial, Instituto de

Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021. Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/bitstream/123456789/8198/1/Utilizacao%20de%20res%20aduos%20de%20cafe%20para%20remocao%20adsortiva%20de%20corantes%20em%20solucao%20aquosa.pdf>. Acesso em: 29 fev. 2024.

REIS, M. O.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. **Adsorvente de resíduos do beneficiamento de café**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais [...]**. Campinas, 2005.

ROYER, B. **Uso de silicatos modificados na remoção de corantes de efluentes aquosos**. 2012. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/61556>. Acesso em: 20 abr. 2024.

SALMAN, J. M.; AL-SAAD, K. A. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Chemical Science**, v. 10, n. 2, p. 677-690, 2012.

SFREDO, M. A. **Estudo da dispersão na secagem de frutos de café em secador de bandejas vibradas**. 2006. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15067/1/MASfredo1TESPRT.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2024.

SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tinta. **ENGEVISTA**. v. 15, n. 1, p. 43- 50, 2013.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air and soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5.267- 5.282, 2012

WANGA, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces erevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 427-451. 2006.