

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DANILO FERNANDES DOS SANTOS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A TÉCNICA DE
ADSORÇÃO EM CASCA DE CAFÉ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2013

DANILO FERNANDES DOS SANTOS

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A TÉCNICA DE ADSORÇÃO EM CASCA DE CAFÉ

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Claudia Ueda.

Co-orientadora: Profa. Ms. Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro.

APUCARANA

2013



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria do *Campus* Apucarana
Pró-Reitoria de Graduação e Educação Profissional
Graduação em Tecnologia em Processos Químicos



TERMO DE APROVAÇÃO

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL UTILIZANDO A TÉCNICA DE ADSORÇÃO EM CASCA DE CAFÉ

por

DANILO FERNANDES DOS SANTOS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 13 horas do dia 04 de abril de 2013 como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Câmpus* Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Dra. Ana Ueda (orientadora), Me. Fernanda Seixas e Esp. Fábio Scacchetti. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado desde que atendidas às recomendações mencionadas.

UTFPR- PROGRAD Rua Marcílio Dias, 635 86812-460 Apucarana – PR Brasil

Fone: +55 (43) 3425-6460

RESUMO

SANTOS, Danilo. Tratamento de efluente têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café. 2013. 37 f. Trabalho de Conclusão de curso (Curso de Tecnologia de Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2013.

A indústria têxtil consome um volume muito grande de água na etapa de beneficiamento do tecido, também podendo ser chamado de tinturaria. Nessa fase é realizado o tingimento, etapa na qual a água é indispensável para solubilização e transporte dos corantes para as fibras. As águas residuárias deste processo apresentam forte coloração e elevadas concentrações de DQO, entre outros problemas, não podendo ser descartadas em redes fluviais, pois desse modo contaminariam enorme volume de água gerando um grande problema ambiental. Muitos trabalhos estão voltados para esta área com a finalidade de apresentar um novo método para o tratamento deste tipo de efluente. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o método de adsorção no tratamento de efluentes têxteis com utilização da casca de café como adsorvente. Tal método foi analisado alterando algumas variáveis, como pH, temperatura, e agitação, fixando 1,5% de adsorvente (m/v), com o objetivo de encontrar as condições ótimas de adsorção. Houve um aumento de 12,04% na DQO no final do processo, devido a lixiviação da matéria orgânica da casca de café para o efluente. Observou-se que a melhor descoloração ocorreu com pH 3, 230 rpm a 45°C, obtendo 60,4% de remoção de corante, o equilíbrio foi atingido depois de 30 horas de adsorção. O modelo que melhor se ajustou aos dados nas condições ótimas do processo foi o de Freundlich, apresentado cinética de pseudo segunda-ordem, caracterizando assim, que a adsorção do corante vermelho Tiafix ME6BL na casca de café é um processo de natureza física, em multicamadas.

Palavras-chave: Adsorção. Efluentes têxteis. Casca de café.

ABSTRACT

SANTOS, Danilo. Treatment of textile effluents using the technique of adsorption in coffee husk. 2013. 37 f. Conclusion Work course (Course Technology Chemical Process) - Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2013.

The textile industry consumes a very large volume of water in the step of processing the fabric, and may also be called dyeing. In this phase is carried out dyeing step in which water is indispensable for solubilization and transport of the dye to the fibers. The wastewater from this process have strong coloration and high concentrations of COD, among other problems, can not be disposed in river networks, because thereby contaminate huge volume of water causing a major environmental problem. Many works are geared for this area in order to present a new method for the treatment of such effluent. This study aimed to evaluate the adsorption method for treating textile effluents using the coffee husk as adsorbent. This method was analyzed by changing some variables, such as pH, temperature, and agitation, setting adsorbent 1.5% (m / v), in order to find the optimum conditions for adsorption. There was a 12.04% increase in the final COD in the process due to leaching of organic material for the husk after the effluent. It was observed that the best discoloration occurred at pH 3, 230 rpm at 45°C, and 60.4% removal of dye, equilibrium was reached after 30 hours of adsorption. The model that best fit the data in the optimum process conditions was the Freundlich, presented kinetic pseudo second-order, thus characterizing the adsorption of the dye red Tiafix ME6BL in coffee husk is a process of physical nature, multilayer.

Keywords: Adsorption. Textile effluents. Husk coffee.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	11
3.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS	12
3.3 ADSORÇÃO.....	13
3.3.1 Fisissorção e Quimissorção	13
3.3.2 Teorias da Adsorção	14
3.3.3 Modelo de Langmuir.....	14
3.3.4 Modelo de Freundlich	16
3.3.5 Cinética de Adsorção	17
3.4 ADSORVENTES	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 MATERIAL.....	19
4.2 MÉTODOS.....	19
4.2.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio	19
4.2.2 Experimentos de adsorção.....	20
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL.....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	23
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO	23
5.3 EFEITO DO pH	24
5.4 EFEITO DA TEMPERATURA	26
5.5 EFEITO DA AGITAÇÃO	26
5.6 MODELOS DE EQUILÍBRIO	27
5.7 MODELOS CINÉTICOS	34
5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	36
6 CONCLUSÃO.....	40
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
REFERÊNCIAS.....	42

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva de calibração para o corante vermelho Tiafix ME6BL.....	24
Gráfico 2 - Isotermas de adsorção, 45°C, 230 RPM.	25
Gráfico 3 - Isotermas de adsorção, pH 3, 230 RPM.....	26
Gráfico 4 - Isotermas de adsorção, pH 3, 45°C.....	27
Gráfico 5 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 1).....	29
Gráfico 6 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 4).....	30
Gráfico 7 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 7).....	31
Gráfico 8 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 10).....	32
Gráfico 9 - Isoterma de Langmuir e Freundlich (Ensaio 6).....	33
Gráfico 10 - Isoterma de Langmuir e Freundlich (Ensaio 9).....	34
Gráfico 11 - Modelo cinético de pseudo primeira-ordem.....	35
Gráfico 12 - Modelo cinético de pseudo segunda-ordem.	35
Gráfico 13 - Valores preditos e valores observados para a % de descoloração	37
Gráfico 14 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do corante vermelho Tiafix ME 6 BL em função do pH do efluente e da agitação do meio.	38
Gráfico 15 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do corante vermelho Tiafix ME 6 BL em função do pH do efluente e da temperatura do meio...	39

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fator de separação e tipo de isoterma.....	16
Tabela 2 - Parâmetros estabelecidos para os experimentos.	21
Tabela 3 - Planejamento experimental.....	22
Tabela 4 - Constantes de Langmuir e Freundlich.....	28
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação ($Q_e \text{ exp} = 2,82 \text{ mg g}^{-1}$)	34
Tabela 6 - Análise estatística dos resultados com 4 horas de adsorção.....	36

1 INTRODUÇÃO

Atualmente as indústrias necessitam de um elevado volume de água de boa qualidade, porém, após os processos industriais é gerado um grande volume de águas residuárias que, por sua vez, é carregado de sólidos e materiais orgânicos. Por este motivo é necessário empregar técnicas de tratamento para que estas águas possam ser descartadas em corpos receptores sem que ocasionem poluição ou qualquer tipo de impacto ambiental (FURLAN, 2008).

Entre os vários segmentos de indústrias que necessitam de um tratamento posterior de água, está a indústria têxtil, que gera efluentes com uma forte coloração devido à utilização de corantes nos processos de tingimento, além de grande quantidade de sólidos suspensos, elevadas concentrações de DQO, significativa quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO e YOKOYAMA, 2006). Alguns corantes possuem um baixo nível de fixação, sendo assim, uma significativa quantidade de corante é liberada juntamente com a água utilizada no processo (MORAIS, 1996).

Vários processos têm sido utilizados para a remoção da cor desse tipo de efluente, como: precipitação, degradação química, fotoquímica, entre outros (FURLAN, 2008). Um processo muito utilizado é a adsorção, que pode ser definida como a adesão de partículas de um fluido a uma superfície sólida. A temperatura, a pressão e a área superficial do adsorvente são variáveis que influenciam no processo de adsorção, sendo que adsorventes podem se distinguir entre carvão ativado, adsorventes sintéticos poliméricos, resinas de troca iônica, inorgânicos, adsorventes naturais de baixo custo e outros (FERNANDES *et al.* 2010).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da casca de café como adsorvente natural para remoção de cor do efluente da indústria têxtil, sendo uma alternativa de baixíssimo custo e de fácil aquisição, considerando que é um resíduo encontrado em grandes quantidades no país, já que o Brasil é o maior produtor mundial de café. Segundo Waleska (2008) o processamento de café gera uma grande quantidade de resíduo (casca de café), por esse motivo a importância de se realizar estudos para agregar valor a esse resíduo e reaproveitá-lo em outros processos.

Segundo Zanon (2010) o consumo dos paranaenses é de 3 a 4 milhões de sacas de café ao ano. O Norte Pioneiro representa 50% da produção estadual, seguido da região central, 35% e noroeste, 10%. Em 2009 o Paraná ficou em quinto lugar no ranking de produção nacional. Isso faz com seja viável o estudo com a utilização da casca de café já que Apucarana está localizada próxima ao norte pioneiro do Paraná e também possui beneficiadoras de café no município.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a capacidade de adsorção da casca de café para remoção do corante vermelho Tiafix ME6BL e de outros materiais orgânicos contidos no efluente têxtil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente a ser utilizado.
- Realizar o pré-tratamento do adsorvente.
- Determinar o pH, temperatura e a agitação ótima de adsorção em sistema batelada.
- Verificar a eficiência da remoção de cor e o comportamento da Demanda Química de Oxigênio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Ahmad e Rahman (2011) relatam que aproximadamente 10 mil diferentes corantes são produzidos todos os anos para vários processos industriais. No processo de tingimento de tecidos há uma estimativa de que 12-14% dos corantes têxteis são liberados para o fluxo de água (SAFA E BHATTI, 2011). Além disso, a maioria deles é classificada como tóxica e até cancerígena para organismos aquáticos e humanos (AHMAD E RAHMAN, 2011).

Segundo Fernandes *et al.* (2010), os corantes podem ser classificados tanto por sua estrutura química quanto por suas propriedades e aplicações, e devem possuir elevada estabilidade química e fotolítica, satisfazendo assim as propriedades de solidez exigidas. De acordo com Ahmad e Rahman (2011) os corantes reativos são os mais utilizados (figura 1) devido às suas cores brilhantes, simples técnicas de aplicação, baixo consumo de energia e custo de processo, porém, eles não são facilmente biodegradados, fazendo com que mesmo após o tratamento a cor ainda permaneça no efluente.

Devido ao seu baixo custo e facilidade de aplicação os corantes diretos são muito utilizados para celulose, e pouco utilizados para fibras protéicas. Já os corantes básicos são mais utilizados para fibras acrílicas. Existem também os corantes sulfurosos, que contêm enxofre e são utilizados para fibras celulósicas, corantes azóicos ou naftóis, corantes de cuba, dispersos e pré-metalizados. (FERNANDES *et al.*, 2010).

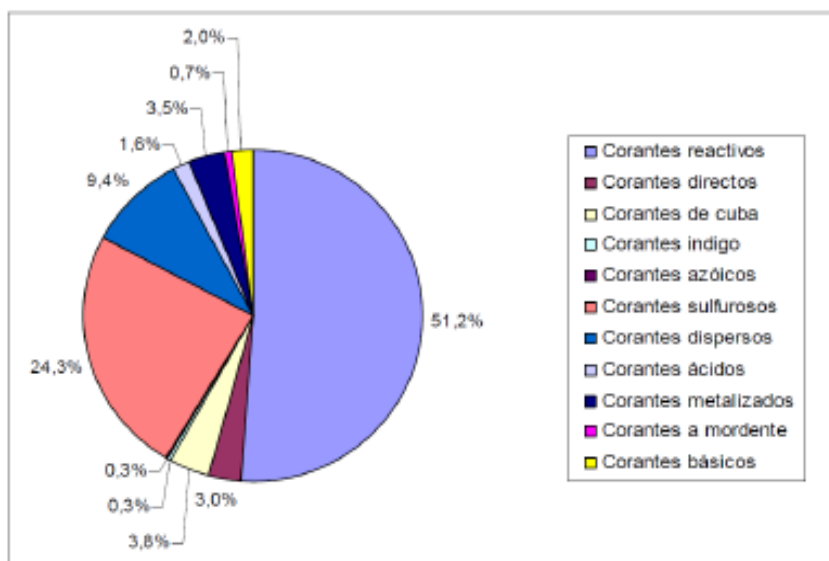


Figura 1 - Distribuição do consumo de corantes a nível nacional
 Fonte: Fernandes *et al.* (2010).

3.2 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

Do aspecto ambiental, é importante a remoção de cor de efluentes, visto que o corante possui toxicidade e é altamente visível mesmo em pequenas concentrações. A remoção dos corantes é considerada um desafio ambiental, já que a legislação exige o tratamento dos efluentes industriais, portanto, ter um processo eficaz para a sua descoloração se torna uma necessidade constante. (SALLEH *et al*, 2011).

Segundo Furlan (2008), o desenvolvimento de novas tecnologias para um melhor tratamento tem sido impulsionado pela grande diversidade e complexidade desses efluentes juntamente com a eficiência imposta pela legislação. Morais (1996) aponta vários métodos de tratamento para redução de cor descritos na literatura, podendo ser citadas algumas tecnologias já experimentadas como:

- Coagulação e/ou floculação;
- Tecnologia de membranas, como a osmose inversa, a nanofiltração ou a diálise;
- Uso de adsorventes, como carvão ativado granular, sílicas ou argilas;

➤ Tecnologia de oxidação química e bioquímica.

Para o tratamento de efluentes têxteis a adsorção tem se mostrado superior aos outros métodos, devido a sua flexibilidade, baixo custo e simplicidade de projeto (FURLAN, 2008).

3.3 ADSORÇÃO

Os primeiros estudos quantitativos sobre adsorção foram descritos por C.W Scheele em 1773 sobre a absorção de gases em carvão e argilas. O termo adsorção foi proposto por Bois-Reymond e introduzido na literatura por Kayser. Desde então este processo foi amplamente utilizado para remover solutos a partir de soluções (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010).

A adsorção envolve o contato entre um sólido e um fluido onde acontece a transferência de massa da fase líquida ou gasosa para a superfície do sólido. Isso acontece devido às forças atrativas não compensadas existentes na superfície do sólido. A eficiência da adsorção depende de algumas variáveis como: pH, temperatura, polaridade da substância, pressão e área superficial (FURLAN, 2008).

De acordo com Schimmel (2008), existem dois mecanismos de adsorção: fisissorção e quimissorção.

3.3.1 Fisissorção e Quimissorção

A fisissorção é caracterizada pela ausência de ligações químicas (FURLAN, 2008). Esse fenômeno ocorre quando as forças entre as moléculas do próprio fluido são menores do que as forças intermoleculares de atração entre a superfície sólida e moléculas da fase fluida, podendo ocorrer em camadas múltiplas. Esse processo é completamente reversível, possibilitando a reutilização do adsorvente utilizado (SCHIMMEL, 2008).

Na quimissorção ocorre a reação entre a substância a ser adsorvida e a superfície do adsorvente, formando ligações químicas em consequência do rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido (FURLAN, 2008). É um processo praticamente irreversível e endotérmico, o que indica que o aumento da temperatura favorece a adsorção. A adsorção química acontece em uma única camada sendo precedida de adsorção física (SCHIMMEL, 2008).

3.3.2 Teorias da Adsorção

Segundo Porpino (2009) existem vários modelos que descrevem a adsorção, porém, alguns dos mais conhecidos são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

3.3.3 Modelo de Langmuir

Em 1918 Langmuir propôs um modelo para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita, e não porosa (PORPINO, 2009), Este modelo supõe que ocorre a formação de uma monocamada de soluto no adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente.
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula.
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual.
4. Quando as moléculas ocupam sítios vizinhos às outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (SCHNEIDER, 2008). Segundo Porpino (2009) a expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação (1):

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e} \quad (1)$$

Na qual:

K_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L \text{ g}^{-1}$);

Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção ($L \text{ mg}^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1});

Os parâmetros, Q_m e K_L , podem ser obtidos linearizando a equação de Langmuir, conforme a equação (2):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} \cdot C_e \quad (2)$$

Com a representação gráfica desta equação temos que, a inclinação da reta corresponde a $1/K_L$, e sua interseção a $1/Q_m \cdot K_L$.

Para constatar se a adsorção é favorável o desfavorável é calculado o parâmetro de equilíbrio (R_L), que tem por função prever a forma da isoterma de adsorção. É calculado pela equação (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_m} \quad (3)$$

A tabela 1 indica a relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

Tabela 1 - Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.3.4 Modelo de Freundlich

Segundo Schimmel (2008) a isoterma de Freundlich é um modelo empírico, e sua principal restrição é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, devem ser utilizados somente na faixa de concentração em que foram ajustados os parâmetros. Porpino (2008) cita que este modelo constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato, e o modelo admite adsorção em multicamadas. A capacidade de adsorção, Q_e é dada pela equação (4):

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (mg.g^{-1});

n é um parâmetro empírico;

A constante K_F relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Linearizando a equação de Freundlich e realizando uma análise gráfica de $\ln Q_e$ em função de $\ln C_e$ é obtido $\ln K_F$ através da intersecção e $1/n$ através da inclinação. A equação (5) representa a linearização da equação de Freundlich:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

3.3.5 Cinética de Adsorção

O estudo cinético de adsorção é realizado através da aplicação de dois modelos, o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem (PORPINO, 2009). O estudo cinético de adsorção é muito importante no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações valiosas sobre o andamento das reações sobre o mecanismo do processo de adsorção (ROYER, 2008). Os resultados são tratados com o modelo de primeira-ordem de Lagergren na forma linear apresentadas na Equação (6):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

Em que:

Q_t é o valor de Q_e no tempo t ;

k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1}).

O gráfico de $\log(Q_e - Q_t)$ em função de t é uma reta com interseção igual à $\log Q_e$ e inclinação igual a $-k_1/2,303$.

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem, linearizado, é dado pela equação (7).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$

Na qual:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O gráfico de t/Q_t em função de t é uma reta com inclinação $1/Q_e$ e interseção $1/(k_2 Q_e^2)$. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de correlação apresentar um

valor próximo a 1, como também o valor de Q_e calculado seja próximo ao Q_e experimental (PORPINO, 2009).

3.4 ADSORVENTES

Segundo Fernandes (2010) adsorventes são materiais com potencial de retenção de corantes da indústria têxtil. Existem vários tipos de adsorventes, porém o carvão ativado, em forma de granulado ou pó, é o adsorvente mais utilizado no tratamento de efluentes por apresentar uma considerável eficácia na remoção de cor de águas contendo corantes reativos, básicos, azóicos, metalizados e em efluentes domésticos e industriais.

Existem também os adsorventes inorgânicos, como a areia e o barro de bentonita, e os bioadsorventes (polímeros naturais biodegradáveis) de baixo custo, que possuem características favoráveis para adsorver determinadas substâncias, como adsorventes contendo quitina e seus derivados, casca de coco, casca de café, palha de arroz, entre outras biomassas. Esses bioadsorventes são considerados como uma alternativa econômica e ambiental à utilização de carvão ativado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

- Balança Shimadzu AY220
- pHmetro Instrutherm PH-2000
- Shaker Marconi MA420/E
- Bloco Digestor para D.Q.O Quimis Q325 M
- Espectrofotômetro UV/VIS Hach DR 2800
- Efluente têxtil com corante Vermelho Tiafix ME6BL gerado na lavanderia da UTFPR através de tingimento, portanto, equivalente a efluente industrial.
- Casca de café (Adsorvente)

4.2 MÉTODOS

Na caracterização do efluente foi realizado a leitura de pH e quantificado Demanda Química de Oxigênio (D.Q.O), os dois parâmetros foram analisados novamente no final do processo da adsorção, no caso da D.Q.O foi analisada para efeito de comparação.

4.2.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio

Utilizou-se o método de digestão com dicromato de potássio em sistema aberto, com determinação por volumetria de oxidação redução do dicromato.

Foram utilizadas as seguintes soluções:

- Ácido sulfúrico concentrado;
- Solução de sulfato de prata/ácido sulfúrico;
- Solução padrão de dicromato de potássio;
- Sulfato de mercúrio;
- Solução ácida de sulfato ferroso amoniacal.

Nos tubos do digestor, adicionou-se 20 mL de amostra, 10,0 mL de solução de dicromato de potássio e 30,0 mL de solução de sulfato de prata/ácido sulfúrico/sulfato de mercúrio. Efetuou-se a digestão em refluxo a 180° C durante 2 horas, após o resfriamento foi efetuado a titulação do dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

Padronizou-se o sulfato ferroso amoniacal com um padrão de dicromato de potássio, usando a mesma técnica com ácido sulfúrico.

4.2.2 Experimentos de adsorção

Em relação ao processo de adsorção, primeiramente realizou-se o pré-tratamento da casca de café que consistiu em sua lavagem com água destilada (cerca de 300 mL de água por grama de café) até que a mesma não apresentasse nenhum tipo de coloração devido a sujeiras que as cascas trazem em sua superfície. Este procedimento evita que os corantes contidos na fase aquosa (efluente) não sejam adsorvidos pelas sujeiras contidas no bioadsorvente ocasionando erros nos resultados e também para evitar que material orgânico passe da casca para o efluente. Realizaram-se tantas lavagens quanto necessárias. Após, foram deixadas de molho por 24 horas em solução de formaldeído 2% (v/v), com a finalidade de reduzir a lixiviação orgânica para o meio aquoso (LEANDRO, 2008). Na sequência foram submetidas à temperatura de 105° C por 5 horas em estufa de convecção para a retirada de umidade.

Os experimentos foram realizados em um *shaker* com controle de temperatura e agitação, em erlenmeyer de 500 mL contendo 300 mL de efluente em

seu interior. Foi analisado o efeito do pH, da agitação (rpm) e da temperatura no processo de adsorção. Os experimentos foram realizados variando-se o pH de 3,0 até 9,0 o ajuste do pH foi realizado com a adição de HCl 1 M, a agitação foi variada de 190 a 230 rpm e a temperatura de adsorção analisada foi de 25, 35 e 45° C.

Foram adicionadas quantidades fixas de 1,5% (m/v) de adsorvente em todos os experimentos. A concentração inicial de corante no efluente foi analisada através de espectrofotometria, pois, utilizou-se para todos os experimentos efluente real de tingimento têxtil. Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas em tempos pré-definidos e medidas em espectrofotômetro com comprimento de onda em 525 nm para a análise da concentração e da cinética de adsorção do processo com o objetivo de estabelecer as condições ótimas de adsorção.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

Segundo Ueda (2006), experimentos delineados em esquema fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores. Os fatores são variáveis independentes que se quer estudar e os níveis são fixados de acordo com o interesse do pesquisador. Se todas as combinações possíveis, entre todos os níveis de cada fator, estão presentes, o esquema fatorial é dito completo.

Seja k é o número de fatores a serem estudados, cada qual em N níveis, então, o esquema fatorial completo será denotado por N^k e este número representa o número de experimentos a serem realizados.

As tabelas 2 e 3 apresentam o planejamento experimental para o estudo de adsorção.

Tabela 2 - Parâmetros estabelecidos para os experimentos

Parâmetro	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3	6	9
Velocidade de agitação (rpm)	190	210	230

Temperatura (°C)	25	35	45
------------------	----	----	----

Tabela 3 - Planejamento experimental

Ensaio	pH	Rpm	Temperatura
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	0	0	0
4	-1	+1	-1
5	+1	+1	-1
6	0	0	0
7	-1	-1	+1
8	+1	-1	+1
9	0	0	0
10	-1	+1	+1
11	+1	+1	+1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente utilizado nos ensaios apresentava características básicas, com pH igual a 10,78. A elevada alcalinidade deste tipo de efluente têxtil proveniente do processo de tingimento é característico dos banhos de tingimento com corantes reativos, onde são adicionados carbonato de sódio e cloreto de sódio, além dos auxiliares de tingimento. Outra característica analisada foi a D.Q.O, apresentando o valor de 1044,3 mgO₂/L.

Ao final do processo de adsorção foi escolhido o ensaio 10, para o qual a D.Q.O foi analisada novamente. O resultado obtido foi de 1187,2 mgO₂/L. Houve um aumento de 12,04%, um resultado desfavorável para o processo, porém é necessário a realização da análise de D.B.O para confirmar se realmente o aumento é devido à matéria orgânica.

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração do corante vermelho Tiafix ME6BL para cálculo das posteriores concentrações é apresentada no gráfico (1):

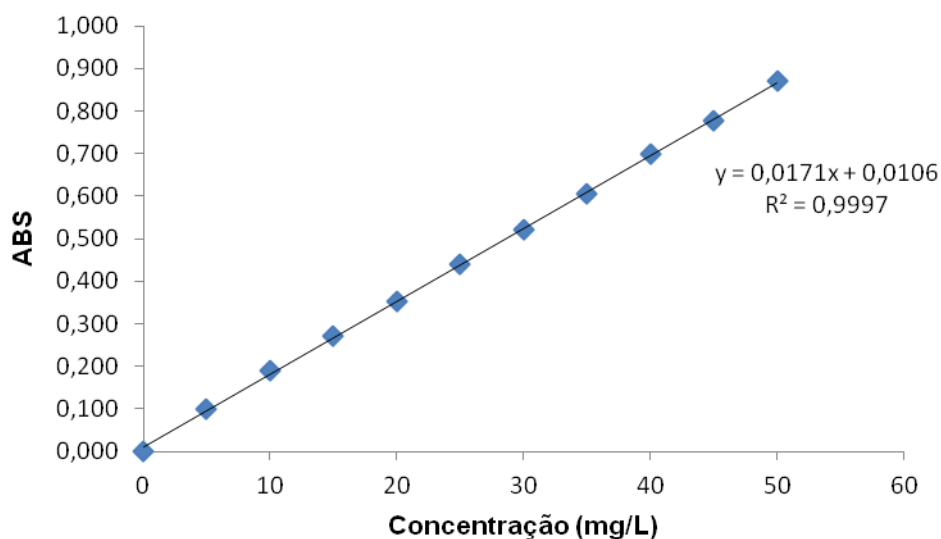


Gráfico 1 - Curva de calibração para o corante vermelho Tiafix ME6BL

A curva de calibração foi obtida através de varias diluições de uma solução com o corante em estudo. O R^2 obtido foi muito próximo de 1, caracterizando que os pontos experimentais estão dispostos praticamente como uma reta. O valor da absortividade da equação da lei de beer se da pelo coeficiente angular da reta da curva de calibração, necessário para o cálculo das concentrações do efluente.

5.3 EFEITO DO pH

A figura 2 mostra a % de remoção de cor em função do tempo de contato para dois valores de pH distintos.

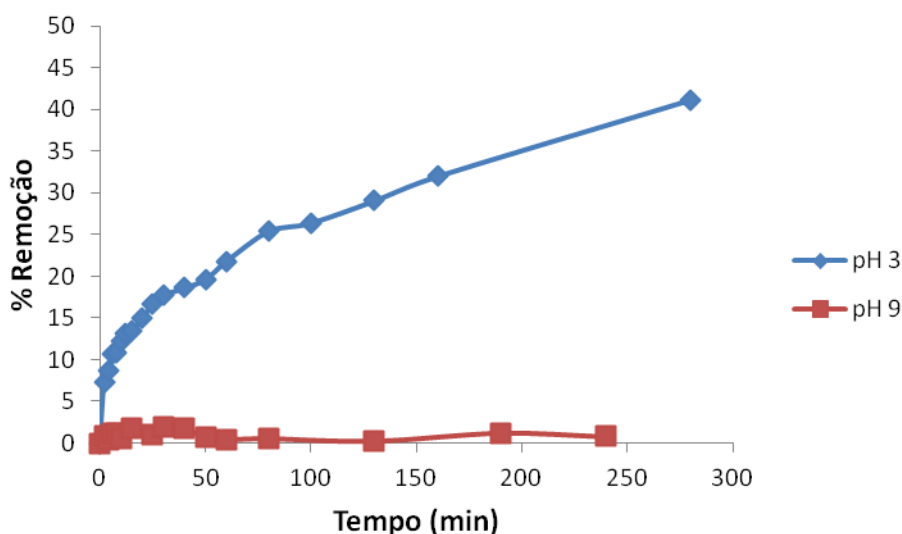


Gráfico 2 - Isotermas de adsorção, 45° C, 230 rpm

Shimmel (2008) observou efeito semelhante na adsorção dos corantes azul 5G e azul turquesa QG, e relata que a quantidade máxima removida pelo carvão ativado comercial ocorreu no pH 2 para ambos os corantes. Ressalta também, que o pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução.

Royer (2008) observa também que a remoção do corante vermelho reativo 194 não-hidrolisado na casca de semente de araucária angustifólia diminuiu drasticamente com o aumento dos valores de pH de 2,5 a 6,0, e que para valores de pH maiores que 4,5 a adsorção do corante foi praticamente anulada.

A classe de corantes reativos, quando dissociados em meio aquoso formam íons carregados negativamente. Assim, não ocorre uma competição entre os íons do corante e os íons H^+ , ao contrário do que ocorre em meio básico quando os íons do corante competem com os íons OH^- no processo adsortivo (SHIMMEL, 2008)

Com o auxílio dessas informações acredita-se que a superfície do bioadsorvente utilizado neste trabalho possua cargas positivamente carregadas em sua superfície por apresentar melhores resultados de adsorção em pH ácido, em que não há a competição entre os íons OH^- e o adsorbato como citado anteriormente.

5.4 EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura no processo de adsorção é evidenciado no gráfico 3:

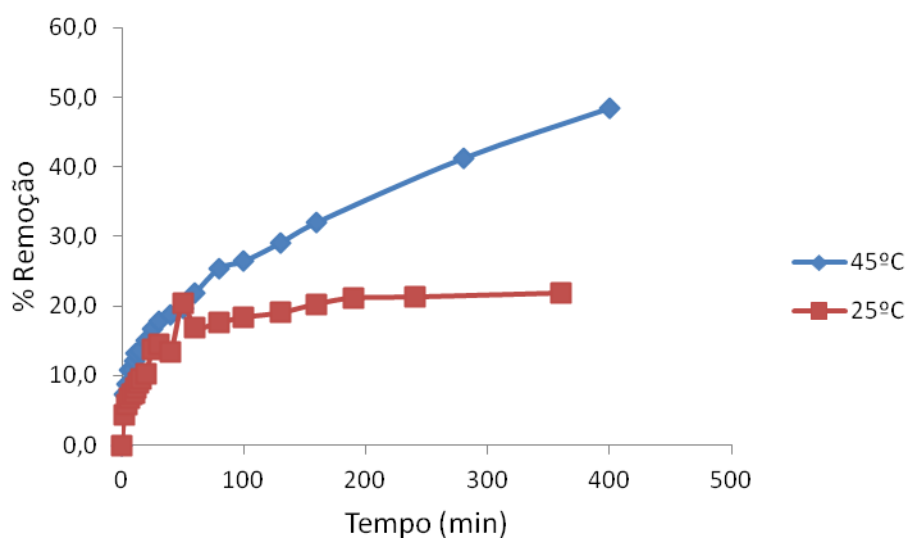


Gráfico 3 - Isotermas de adsorção, pH 3, 230 rpm

Nota-se claramente que a temperatura tem influencia no processo de adsorção do corante vermelho Tiafix ME6BL. Analisando o tempo de 160 minutos após o início de contato do efluente com o bioadsorvente é observado um aumento de remoção de corante do efluente de 57,6% com a temperatura de 45°C em relação a temperatura de 25°C, e em tempos superiores a diferença tende a aumentar conforme observado no gráfico.

5.5 EFEITO DA AGITAÇÃO

O efeito da agitação no processo de adsorção é observado no gráfico 4.

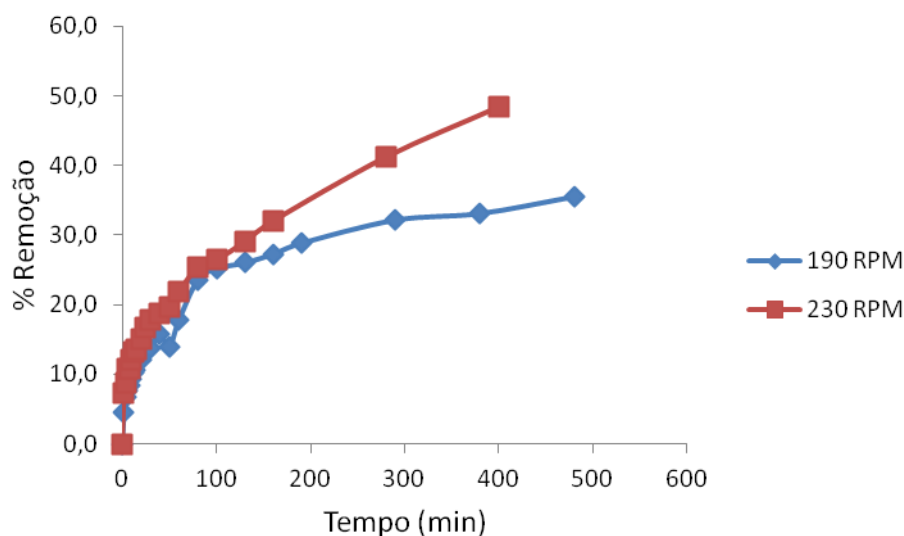


Gráfico 4 - Isotermas de adsorção, pH 3, 45°C

Dos três parâmetros analisados nos experimentos (pH, agitação, e temperatura) a agitação foi a de menor impacto no processo, porém, não desprezível. Foi observado um aumento de aproximadamente 28,5% de remoção com 230 rpm em relação ao ensaio com 190 rpm. Este aumento é referente a 290 minutos após o início da adsorção. O aumento muito acentuado da agitação pode levar à ocorrência da dessorção dos corantes já adsorvidos no bioadsorvente, diminuindo assim a eficiência do processo.

5.6 MODELOS DE EQUILIBRIO

Os dados experimentais foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich, as constantes encontradas através da linearização das equações são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Constantes de Langmuir e Freundlich

Experimentos	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich			
	Q_m (L.mg ⁻¹)	K_L (L.g ⁻¹)	Remoção (Exp - Calc)*	K_F (mg.g ⁻¹)	n	Remoção (Exp - Calc)*	
1	pH 3, 190 rpm, 25°C	0,019	0,744	2,254	4,416	2,919	0,637
4	pH 3, 230 rpm, 25°C	0,043	1,110	1,605	6,780	4,405	2,281
7	pH 3, 190 rpm, 45°C	0,021	0,742	2,077	4,195	2,778	1,075
10	pH 3, 230 rpm, 45°C	0,013	0,747	4,195	8,478	3,669	3,383
6	pH 6, 210 rpm, 35°C	0,099	0,455	0,348	1,386	4,024	0,280
9	pH 6, 210 rpm, 35°C	0,175	0,864	0,288	1,670	4,612	0,624

*média da distância entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Os ensaios realizados com pH 9 e um ensaio com pH 6 não foram analisados pelos modelos de equilíbrio por não apresentarem resultados significativos de adsorção, a seguir serão analisados e discutidos os ensaios que constam na tabela 2 separadamente.

Segundo Ahmad (2011) de um modo geral, $n > 1$ ilustra que o adsorbato está favoravelmente adsorvido sobre o adsorvente, e considerando que $n < 1$ demonstra que o processo de adsorção é de natureza química, ele cita que obteve resultados do parâmetro n para a adsorção do corante Remazol Brilliant Laranja 3R em casa de café como base de carvão ativado de 3,61 a 4,32 provando que a adsorção é favorável e é de natureza física.

Todos os ensaios listados na tabela 2 apresentaram o valor do parâmetro n maior do que 1, isto indica então, que o processo de adsorção estudado neste trabalho é de natureza física.

➤ Experimento 1:

O gráfico 5 a seguir ilustra os modelos de Langmuir e Freundlich aplicados nos resultados obtidos no experimento 1. No ensaio 1, pode ser observado que o modelo de Freundlich foi o melhor por apresentar os pontos mais próximos aos pontos experimentais.

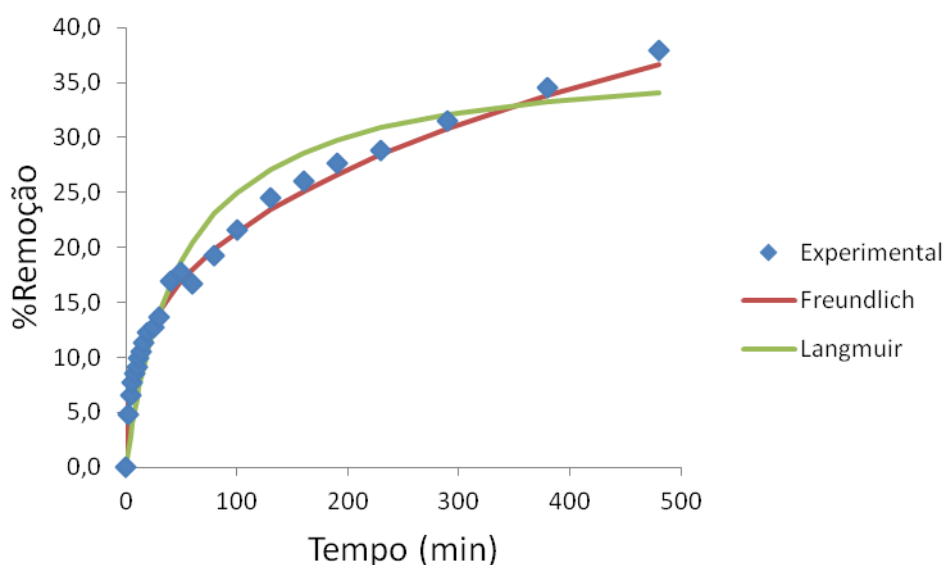


Gráfico 5 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 1)

➤ Experimento 4:

Para o experimento 4 foi obtido o melhor ajuste com o modelo de Langmuir, que apresentou menor diferença entre os pontos experimentais e os pontos calculados. O fator de separação (R_L) foi calculado, e o valor obtido foi de 0,954. Comparando este valor com a tabela 1, verifica-se que a adsorção nestas condições é favorável, porém, possui um fator de separação muito próximo a 1. Ressaltando que o único parâmetro alterado do ensaio 1 para o ensaio 4 foi a agitação que passou de 190 para 230 rpm.

O gráfico 6 ilustra os modelos aplicados para os resultados do experimento 4.

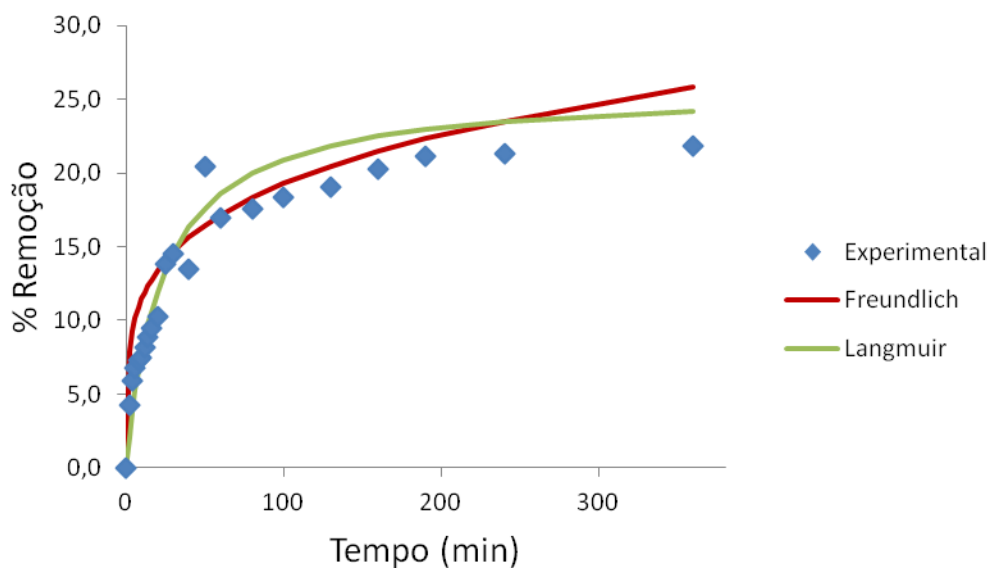


Gráfico 6 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 4)

➤ Experimento 7:

O ensaio 7 obteve também melhor ajuste no modelo de Freundlich, apresentando o valor de n igual a 2,778, valor este um pouco menor do que o do ensaio 1, indicando que a intensidade de adsorção diminuiu ao aumentar a temperatura. Este fato também foi observado com relação à constante de Freundlich (K_F), que está relacionada com a capacidade de adsorção. Observa-se também que, assim como no experimento 1 a adsorção nestas condições é um processo de natureza física.

No gráfico 7 são ilustrados os modelos de Langmuir e Freundlich para os dados deste experimento.

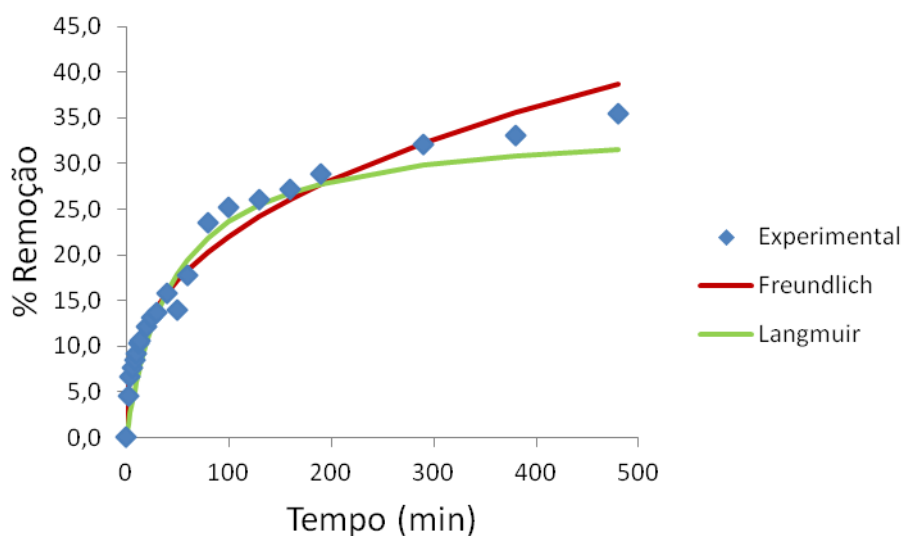


Gráfico 7 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 7)

➤ Experimento 10:

Melhor ajustado pelo modelo de Freundlich, apresentando ser uma adsorção de natureza física devido ao valor de n que se mostra maior que 1, observa-se também que é nessas condições de adsorção que o valor de K_F atinge seu maior valor dentro dos experimentos melhor ajustados por este modelo. Isto indica que segundo o modelo de Freundlich, nestas condições o processo apresenta a maior capacidade de adsorção.

Abaixo é apresentado o gráfico 8, com os dois modelos ajustados para os dados experimentais do experimento 10.

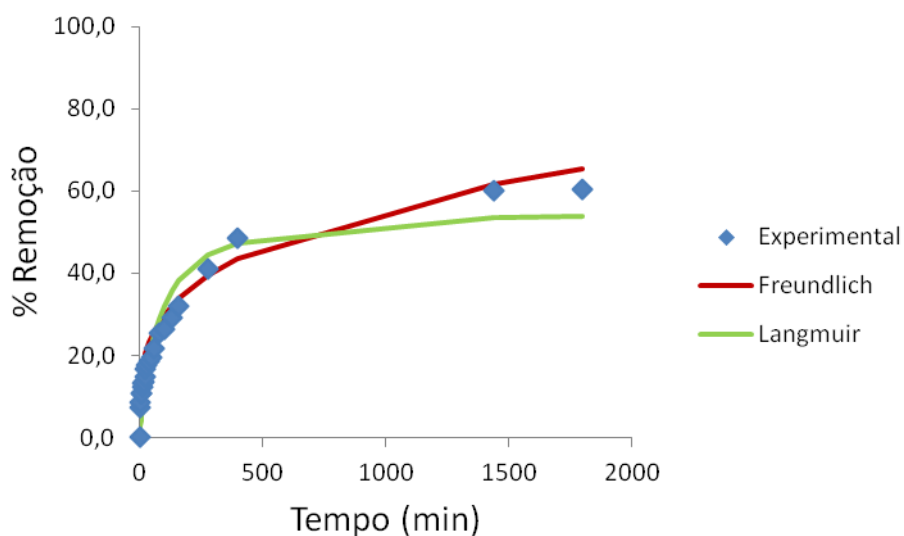


Gráfico 8 - Isotermas de Langmuir e Freundlich (Ensaio 10)

➤ Experimento 6:

O ensaio 6 faz parte dos pontos centrais dos parâmetros variáveis, apresentou melhor ajuste no modelo de Freundlich, com o valor de n igual a 4,024 indicando também ser um processo favorável de adsorção de natureza física, porém, apresenta uma baixa constante de Freundlich (K_F), indicando ser um processo com pouca capacidade adsortiva, efeito que pode ser observado no gráfico 9 abaixo, através da baixa porcentagem de adsorção.

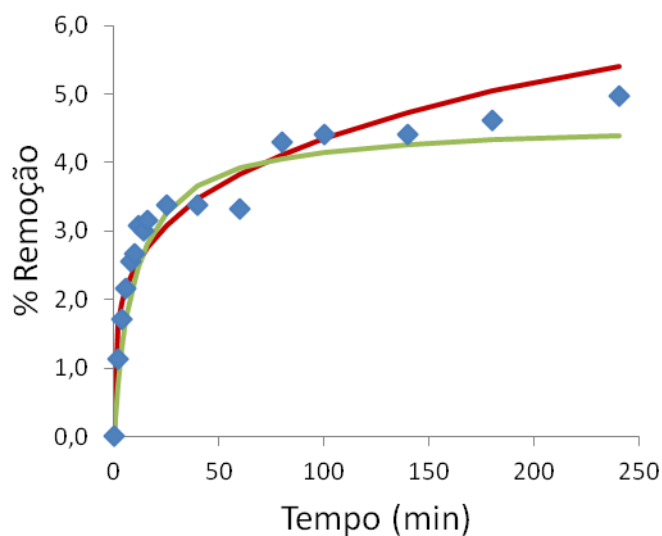


Gráfico 9 - Isoterma de Langmuir e Freundlich (Ensaio 6)

➤ Experimento 9:

Possui as mesmas condições do experimento 5, porém, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir. Talvez a diferença de resultados seja pelo fato de que com o pH=6 as interações entre o adsorbato e o adsorvente sejam pequenas e não são bem definidas, apresentando assim variações no processo. Possui um fator de separação igual a 0,869, indicando ser favorável à adsorção. No gráfico 10 são apresentados os modelos ajustados para os dados deste experimento.

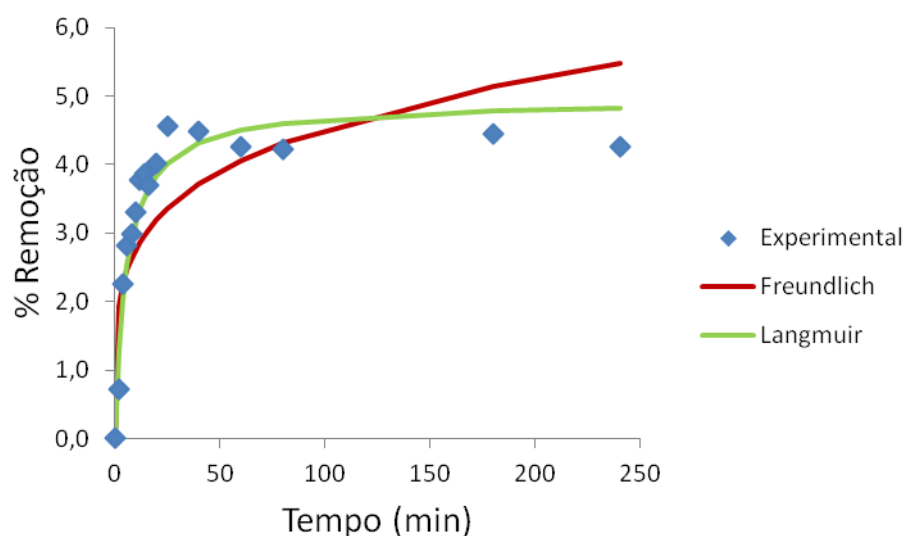


Gráfico 10 - Isoterma de Langmuir e Freundlich (Ensaio 9)

5.7 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos de adsorção foram determinados para o experimento que foi observado o equilíbrio de adsorção (experimento 10), através dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. Os parâmetros obtidos através da linearização das equações dos respectivos modelos (equação 6 e 7) estão apresentados na tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação ($Q_{e\text{ exp}} = 2,82 \text{ mg g}^{-1}$)

Modelo cinético	$K \times 10^{-3}$	$Q_{e\text{ Max}} (\text{mg g}^{-1})$	R^2
1ª ordem	$3,22 \text{ min}^{-1}$	2,3	0,995
2ª ordem	$4,47 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	2,91	0,990

Os resultados cinéticos na Tabela 5 mostram que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, pois o valor de R^2 do modelo de primeira e segunda ordem são muito próximos, porém, $Q_{e\text{ máx}}$ calculado do modelo de segunda ordem é muito próximo do valor experimental. Isto significa

que a adsorção do corante estudado sobre a casca de café é adsorção em multicamada que é típica de adsorção física, confirmando o resultado do modelo de Freundlich. A adsorção de natureza física é favorável para processo de tratamento de efluentes, pois permite a regeneração do bioadsorvente.

Nos gráficos 11 e 12 são mostrados os resultados dos modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente.

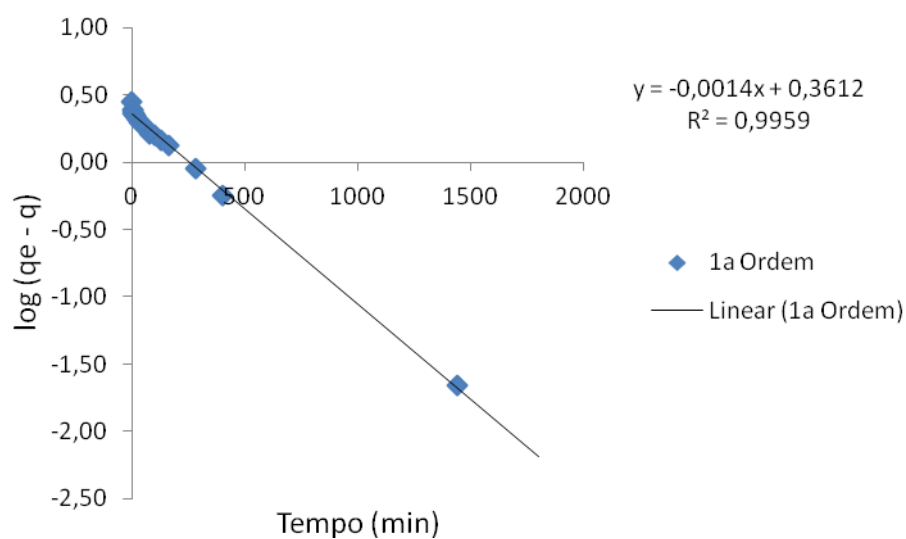


Gráfico 11 - Modelo cinético de pseudo primeira-ordem

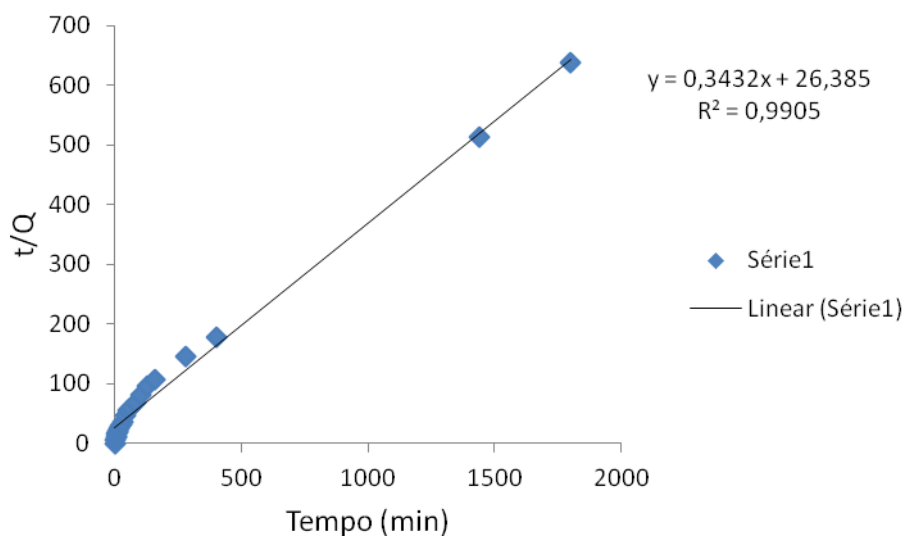


Gráfico 12 - Modelo cinético de pseudo segunda-ordem

5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos com 4 horas de adsorção foram submetidos a análise estatística com a utilização do software Statística 7.0, para avaliação das variáveis estudadas. Esse tempo de adsorção foi escolhido pelo fato de que todos os experimentos passaram por ao menos 4 horas de adsorção.

Na tabela 6 são apresentados os resultados estatísticos.

Tabela 6 - Análise estatística dos resultados com 4 horas de adsorção

	Coef. De regressão	Erro Padrão	t(4)	P - valor	Limite de confiança -95,%	Limite de Confiança +95,%
Mean/Interc.	11,91	2,373	5,022	0,007374	5,32	18,50
pH (1)	-26,22	5,565	-4,712	0,009225	-41,67	-10,77
Temp.(2)	-1,37	5,565	-0,247	0,817022	-16,82	14,07
Rpm (3)	2,62	5,565	0,471	0,661743	-12,82	18,07
1 by 2	0,67	5,565	0,121	0,909314	-14,77	16,12
1 by 3	-2,92	5,565	-0,525	0,626975	-18,37	12,52
2 by 3	2,42	5,565	0,435	0,685517	-13,02	17,87

Para a porcentagem de descoloração, o único fator significativo, a 95% de confiança é o pH. A temperatura e a agitação não forneceram resultados significativos de variação no processo.

No gráfico 13 é apresentados os valores observados e os valores preditos dos experimentos de adsorção.

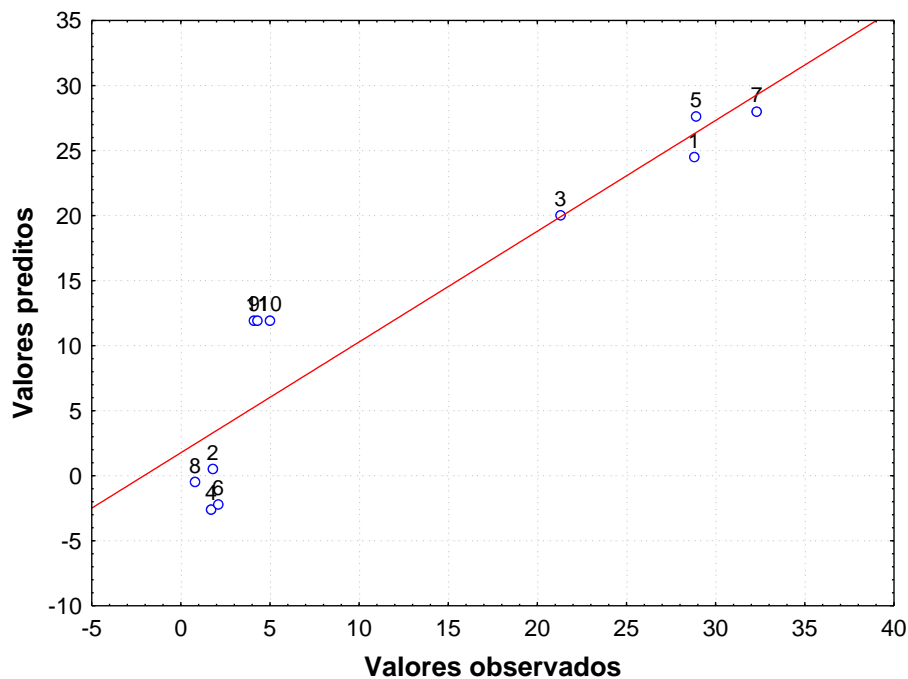


Gráfico 13 - Valores preditos e valores observados para a remoção de cor (%)

Como pode ser visualizado no gráfico 13, a maioria dos valores experimentais (observados) se aproxima dos valores preditos pelo modelo estatístico.

No Gráfico 14 são apresentados os resultados dos efeitos da variação da agitação e do pH em relação à a remoção de cor (%).

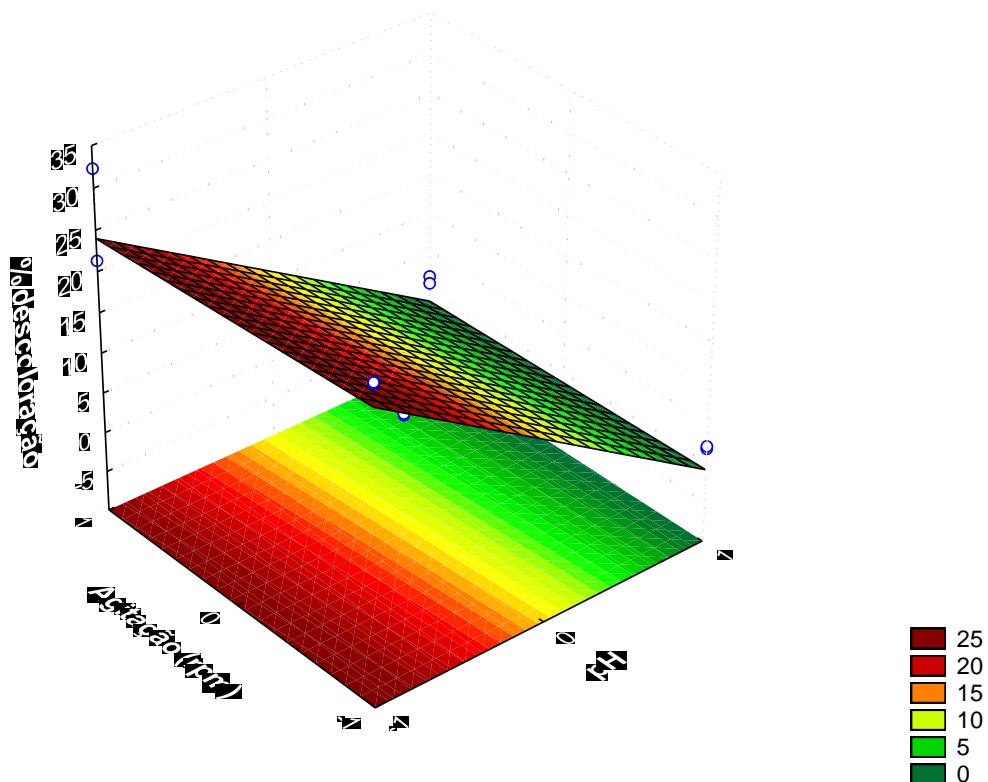


Gráfico 14 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do corante vermelho Tiafix ME 6 BL em função do pH do efluente e da agitação do meio

Nota-se através da representação gráfica, que o pH é uma variável que possui alta influência no processo de adsorção deste corante especificamente. Porém a agitação não possui influência significativa no processo conforme observado no gráfico, considerando 95% de limite de confiança.

No gráfico 15 é apresentada graficamente a influência do pH e da temperatura em relação à descoloração do efluente estudado.

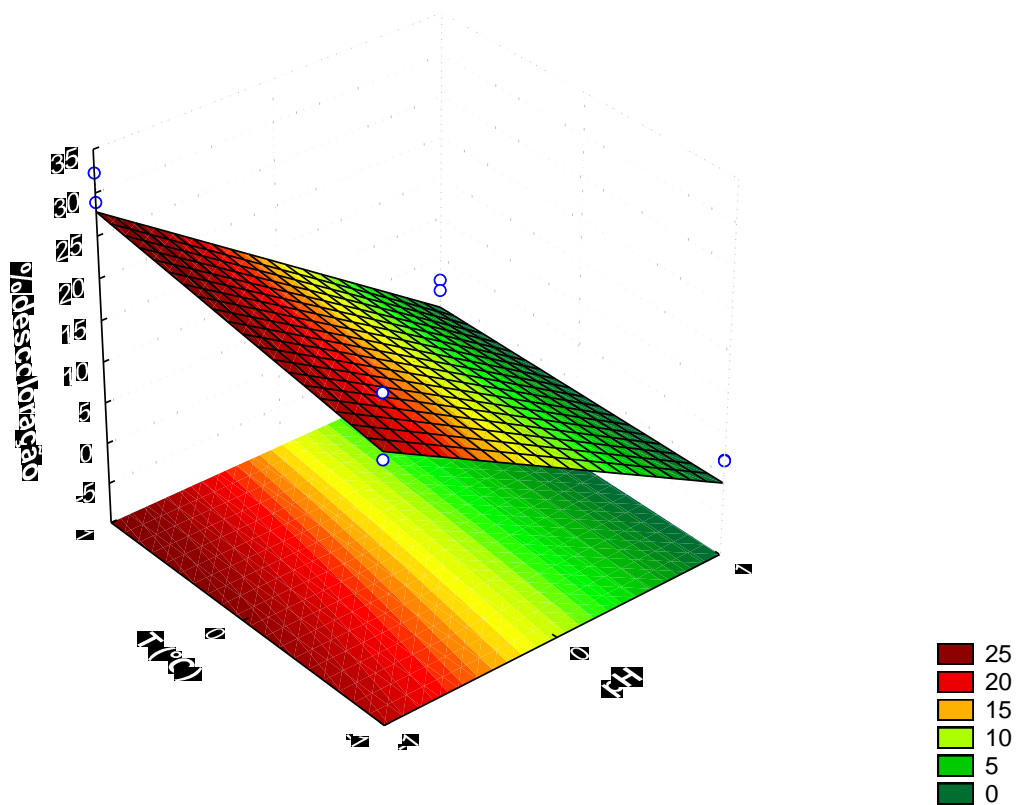


Gráfico 15 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do corante vermelho Tiafix ME 6 BL em função do pH do efluente e da temperatura do meio

É observado que, através da análise estatística, a temperatura não é uma variável significativa para o processo, considerando 95% de limite de confiança.

6 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram a capacidade de adsorção do corante vermelho Tiafix ME6BL contido em efluente têxtil real na casca de café. A capacidade máxima de adsorção deste corante na casca é de 2,8 mg de corante por grama de bioadsorvente. A partir dos ensaios experimentais também é possível concluir que as condições ótimas do processo de tratamento de efluente têxtil com adsorção em casca de café são: pH = 3, temperatura de 45°C e 230 rpm. A descoloração máxima alcançada com as condições ótimas foi de 60,4%. As demais conclusões também são baseadas nos resultados do experimento realizado nas condições ótimas do processo.

O equilíbrio foi alcançado após 30 horas do início da adsorção em sistema batelada, contendo 300 mL de efluente e 4,5 gramas de adsorvente, que corresponde a 1,5 % de adsorvente em uma relação massa/volume.

O modelo que melhor se ajustou os dados foi o de Freundlich, apresentando valor da constante “n” maior que 1, caracterizando que o processo é de natureza física. A cinética de adsorção é de pseudo segunda-ordem, com $k_2 = 4,47 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$, o valor de $Q_{e \text{ Max}} \text{ experimental} (2,82 \text{ mg.g}^{-1})$ é próximo ao de $Q_{e \text{ Max}} \text{ teórico} (2,91 \text{ mg.g}^{-1})$.

A cinética de pseudo-segunda ordem é característica de processos de adsorção física, confirmando o resultado apresentado pela constante empírica (n) do modelo de Freundlich. Segundo a análise estatística o único fator significativo a 95% de confiança é o pH, confirmando o que foi observado nos experimentos.

Pode-se concluir finalmente que o processo de adsorção pode ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis como alternativa a outros tipos de processos físicos, pois apresenta boa remoção de cor, utiliza um bioadsorvente e ainda pode promover a recuperação tanto do corante quanto da biomassa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a regeneração do adsorvente empregando soluções eluentes para viabilizar o uso da casca em ciclos de adsorção/dessorção;
- Avaliar a eficiência do processo em sistema contínuo em coluna de adsorção;
- Utilizar a casca de café para estudos com outros corantes, e em efluentes contendo vários corantes.
- Estudo do volume de resíduos sólidos gerado no processo e compará-lo com outros métodos de adsorção.
- Avaliar a técnica de adsorção em casca de café aplicada em conjunto com um processo biológico para verificar se atenderia a legislação vigente.

REFERÊNCIAS

- 1 – AHMAD, M. A; RAHMAN, N. K. **Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon**, *Cherm. Eng .J.* 170 (2011) 154-161.
- 2 - ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. *Revista Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.
- 3 – BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. *Cherm. Eng .J.* 157 (2010) 277-296.
- 4 – FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. C. *et al.* **ADSORÇÃO DE EFLUENTES TEXTEIS: tratamento de efluentes da indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo**. *Relatório de projeto*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010
- 5 - FURLAN F. R. **Avaliação da eficiência do processo de Coagulação-floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 6 – GEORGE, Z. KYZAS; NIKOLAOS, K. LAZARIDS; ATHANASSIOS, CH. MITROPOULOS. **Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach**. *Cherm. Eng. J.* 189 – 190 (2012) 148– 159.
- 7 - LEANDRO S. OLIVEIRA, ADRIANA S. FRANCA __, THIAGO M. ALVES, SÔNIA D.F. ROCHA. **Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters**. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 507–512.
- 8 – MORAIS, L. C. P. **tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente)* – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1996.

9 – PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (ii) por casca de caranguejo ucides cordatus**. *Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2009.*

10 – ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de Araucaria angustifolia como bioissorvente**. *Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.*

11 – SAFA, Y.; BHATTI, H. N. **Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis**, *Cherm. Eng. J.* 167 (2011) 35-41.

12 – SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K. *et al.* **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review**. *Desalination* 280 (2011) 1-13.

13 – SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)*. UNIOESTE, 2008.

14 – SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. *Dissertação (mestrado em engenharia química)*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

15 – UEDA, A. C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)*. Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

16 – ZANON, E. **NOVO CAFÉ DO PARANÁ – Modo de produção precisa ser revisto**. Folha de Londrina, 29 maio 2010. Disponível em: <<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=32756>>. Acesso em: 23 set. 2012.

17 – WALESKA E. OLIVEIRA; ADRIANA S. FRANCA; LEANDRO S. OLIVEIRA; SONIA D. ROCHA. **Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions**. *Journal of hazardous materials* 152 (2008) 1073-1081.