



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CLEIA TEIXEIRA SANTOS DE FRANCA

**Produção de adsorventes a partir da palha de café e aplicação na
remoção de cádmio, cobre e níquel em meio aquoso**

JEQUIÉ – BA
NOVEMBRO DE 2023

CLEIA TEIXEIRA SANTOS DE FRANCA

**Produção de adsorventes a partir da palha de café e aplicação na
remoção de cádmio, cobre e níquel em meio aquoso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química.

Área de concentração: Cinética e Catálise Química

Orientadora: Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Coorientadora: Prof. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

JEQUIÉ – BA

NOVEMBRO DE 2023

F815p Franca, Cleia Teixeira Santos de.

Produção de adsorventes a partir da palha de café e aplicação na remoção de cádmio, cobre e níquel em meio aquoso / Cleia Teixeira Santos de Franca.- Jequié, 2023.

80f.

(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, sob orientação da Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza e coorientação da Prof. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos)

1.Adsorção 2.Resíduo agroindustrial 3.Íons metálicos
I.Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II.Título

CDD –540

TERMO DE APROVAÇÃO

CLEIA TEIXEIRA SANTOS DE FRANCA

“Produção de adsorventes a partir da palha de café e aplicação na remoção de cádmio, cobre e níquel em meio aquoso”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ALEXILDA OLIVEIRA DE SOUZA
Data: 01/12/2023 11:52:13-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profª. Drª. Alexilda Oliveira de Souza
(UNICAMP, Campinas – SP, 2001)
(Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 TEREZA SIMONNE MASCARENHAS SANTOS
Data: 30/11/2023 07:39:16-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profª. Drª. Tereza Simonne Mascarenhas Santos
(UNICAMP, Campinas – SP, 2004)
(Coorientadora)

Documento assinado digitalmente
 SIRLENE BARBOSA LIMA
Data: 01/12/2023 10:45:48-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profª. Drª. Sirlene Barbosa Lima
(UFBA, Salvador – BA, 2013)

Documento assinado digitalmente
 VALFREDO AZEVEDO LEMOS
Data: 29/11/2023 12:54:52-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos
(UFBA, Salvador – BA, 2001)

Dissertação aprovada pelo Colegiado do Curso de Pós-graduação em Química em ____ / ____ / ____

Campus de Jequié
ppgquimica@uesb.edu.br

(77) 3528-9630 |

Campus de Itapetinga
Praça da Primavera, 40
Bairro Primavera
CEP 45.700-000
PABX: (77) 3261 - 8600

Campus de Jequié
Rua José Moreira Sobrinho, s/n
Bairro Jequiezinho
CEP 45.200 - 000
PABX: (73) 3528 - 9600

Campus de Vitória da Conquista
Estrada do Bem Querer, km 4
Bairro Universitário
CEP: 45031 - 300
PABX: (77) 3424 - 8600

Aos meus pais, Aelson e Ana Célia

Ao meu esposo, Rennan Franca

Aos meus irmãos, Aelson Filho e Célis

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e por ter me sustentado e renovado minhas forças durante minha caminhada.

Ao meu esposo Rennan Franca, por todo amor, companheirismo, incentivo, paciência, dedicação e por toda ajuda prestada sempre que necessário. Você foi fundamental para essa conquista. A caminhada é mais leve com você ao meu lado.

A minha amada família, em especial, aos meus pais, Aelson e Ana Célia, pelo imenso amor, incentivo, dedicação e apoio incondicional. Agradeço também aos meus irmãos, Aelson Filho e Célis, por todo o companheirismo.

A Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza pela orientação, confiança, compreensão, dedicação, cuidado e apoio no desenvolvimento deste trabalho e no meu amadurecimento acadêmico e pessoal. Agradeço por todos os ensinamentos compartilhados e pelos momentos vividos sempre com muita alegria e acolhimento.

A Prof. Dra. Tereza Simonne pela orientação, apoio, sugestões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Valfredo Lemos por toda colaboração, apoio e disponibilidade estando sempre de prontidão para realização dos experimentos de adsorção. Aos professores Danilo Junqueira, Mateus Carvalho e Luis Nieto González por toda contribuição e disponibilidade.

Aos membros da banca pela disponibilidade e contribuições para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Tâmara, Breno, Luiz Filipe, Mariele, Noemi, Willian, Vinícius, Beatriz e Gabriela por todos os momentos descontraídos e amigável. Ao colega Erlan Aragão Pacheco do Programa de Engenharia Química da UFBA pela contribuição com a caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho.

A Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, pela realização da análise elementar.

Aos docentes e todos os membros do Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUI) por todos os ensinamentos, apoio e compreensão. A Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pela infraestrutura e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

“Os sonhos são como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar. São eles que nos impulsionam, nos fortalecem e nos permitem crescer.”

Augusto Cury

Produção de adsorventes a partir da palha de café e aplicação na remoção de cádmio, cobre e níquel em meio aquoso

Autora: Cleia Teixeira Santos de Franca

Orientadora: Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Coorientadora: Prof. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

RESUMO: A contaminação dos recursos hídricos com metais tóxicos, causada principalmente pelo lançamento inadequado de efluentes industriais, tem se tornado um grande problema ambiental. Dentre os tratamentos para remoção desses poluentes, o processo de adsorção utilizando adsorventes derivados de resíduos agroindustriais tem sido estudada como uma alternativa viável e sustentável. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi preparar adsorventes a partir da palha de café para remoção simultânea dos íons Cd(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa multielementar. Foram preparados o biossorvente da palha de café (BPC), carvão (CPC) e carvão ativado com ZnCl₂ (CAPC). Os materiais foram caracterizados por análise elementar, FTIR, DRX, MEV, PCZ, TGA e DTA. Os experimentos de adsorção foram realizados em solução aquosa multielementar com concentração de 30 ppm, volume da solução de 25 mL, temperatura ambiente (25 ± 1 °C) e sem ajuste de pH. Os efeitos da massa dos adsorventes e o tempo de contato foram estudados. As caracterizações demonstraram que o BPC, CPC e CAPC apresentaram propriedades físico-químicas distintas. No estudo de massa, verificou-se que a melhor massa foi de 0,2 g / 25 mL para os três adsorventes estudados, sendo que o CPC e CAPC apresentaram um desempenho superior na remoção dos íons Cd(II), Cu(II) e Ni(II), com percentual de remoção de aproximadamente 98% e 94%, respectivamente, para os três íons metálicos. Já o BPC apresentou valores inferiores, sendo 65%, 89% e 66% para Cd(II), Cu(II) e Ni(II), respectivamente. Considerando o estudo cinético, o sistema atingiu o equilíbrio em torno de 15 minutos e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os resultados indicaram que os adsorventes derivados da palha de café podem ser uma alternativa eficiente, econômica e ambientalmente amigável para o tratamento de efluentes contaminados por íons de metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Adsorção, resíduo agroindustrial, íons metálicos.

Production of adsorbents from coffee straw and application in the removal of cadmium, copper and nickel in aqueous medium

Author: Cleia Teixeira Santos de Franca

Advisor: Prof. Dra. Alexilda Oliveira de Souza

Co-supervisor: Prof. Dra. Tereza Simonne Mascarenhas Santos

ABSTRACT: The contamination of water resources with toxic metals, mainly caused by the inadequate release of industrial effluents, has become a major environmental problem. Among the treatments for removing these pollutants, the adsorption process using adsorbents derived from agro-industrial waste has been studied as a viable and sustainable alternative. Therefore, the objective of this work was to prepare adsorbents from coffee straw for simultaneous removal of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions in a multi-element aqueous solution. The biosorbent from coffee straw (BPC), charcoal (CPC) and activated carbon with ZnCl₂ (CAPC) were prepared. The materials were characterized by elemental analysis, FTIR, XRD, SEM, PCZ, TGA and DTA. The adsorption experiments were carried out in a multi-element aqueous solution with a concentration of 30 ppm, solution volume of 25 mL, room temperature ((25 ± 1 °C) and without pH adjustment. The effects of adsorbent mass and contact time were studied. Characterizations demonstrated that BPC, CPC and CAPC had distinct physicochemical properties. In the mass study, it was found that the best mass was 0.2 g / 25 mL for the three adsorbents studied, with CPC and CAPC showing superior performance in removing Cd(II), Cu(II) and Ni(II), with a removal percentage of approximately 98% and 94%, respectively, for the three metal ions. BPC presented lower values, being 65%, 89% and 66% for Cd(II), Cu(II) and Ni(II), respectively. Considering the kinetic study, the system reached equilibrium in around 15 minutes and the experimental data better fit the pseudo-second order kinetic model. The results indicated that adsorbents derived from coffee straw can be an efficient, economical and environmentally friendly alternative for the treatment of effluents contaminated by potentially toxic metal ions.

Keywords: Adsorption, agroindustrial residue, metal ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentração de elementos essenciais versus desempenho no organismo.	18
Figura 2. Ilustração do processo de adsorção.....	23
Figura 3. Isotermas de adsorção.	26
Figura 4. Grupos funcionais quimicamente ativos na superfície do carvão ativado.	31
Figura 5. Café e suas camadas.....	33
Figura 6. Estados produtores de café no Brasil.....	34
Figura 7. Resíduo do beneficiamento do café (palha do café).	36
Figura 8. Fluxograma das etapas de preparação dos materiais adsorventes.	38
Figura 9. Gráfico da análise térmica (TGA/DTA) do BPC.....	46
Figura 10. PCZ do BPC.....	47
Figura 11. PCZ do CPC.....	48
Figura 12. PCZ do CAPC.	48
Figura 13. FTIR do BPC.	49
Figura 14. FTIR do CPC e CAPC.	50
Figura 15. Imagens do BPC com ampliação de 1500x e 5000x.....	52
Figura 16. Imagens do CPC com ampliação de 940x e 5000x.....	53
Figura 17. Imagens do CAPC com ampliação de 5000x e 10000x.	53
Figura 18. Difrátogramas do CPC e CAPC.....	54
Figura 19. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorativa do BPC.....	57
Figura 20. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorativa do CPC.	57
Figura 21. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorativa do CAPC.	57
Figura 22. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do BPC.....	59
Figura 23. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do CPC.	59
Figura 24. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do CAPC.	60
Figura 25. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do BPC.	60
Figura 26. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do CPC.	60
Figura 27. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do CAPC.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações máximas permitidas pela resolução N.º 430/2011.	22
Tabela 2. Resumo das diferenças entre a adsorção física e adsorção química.	24
Tabela 3. Estudos que usaram bioissorventes para remoção de metais potencialmente tóxicos.	30
Tabela 4. Estudos que utilizaram a palha de café na adsorção de espécies metálicas.	35
Tabela 5. Nomenclatura utilizada para identificação dos materiais adsorventes.	39
Tabela 6. Composição química do BPC.	45
Tabela 7. Análise elementar dos materiais adsorventes.	51
Tabela 8. Efeito da massa do BPC na remoção dos íons metálicos.	55
Tabela 9. Efeito da massa do CPC na remoção de íons metálicos.	55
Tabela 10. Efeito da massa do CAPC na remoção dos íons metálicos.	56
Tabela 11. Resultados da cinética de adsorção nos primeiros 5 minutos de contato.	58
Tabela 12. Parâmetros cinéticos encontrados para o processo de adsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Ni (II) nos materiais BPC, CPC e CAPC usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPC	Biossorvente da palha de café
CAPC	Carvão ativado da palha de café
CPC	Carvão da palha de café
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>)
FAAS	Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
LCQM	Laboratório de Catalise e Química de Materiais
LQA	Laboratório de Química Analítica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de carga zero
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Metais potencialmente tóxicos	18
3.1.1 Cádmio	19
3.1.2 Cobre.....	19
3.1.3 Níquel	20
3.1.4 Efluentes	21
3.2 Principais métodos para remoção de metais tóxicos em águas residuárias .	23
3.2.1 Adsorção	23
3.3 Isotermas de adsorção	25
3.4 Cinética de adsorção.....	27
3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	27
3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	28
3.4 Materiais adsorventes	28
3.5.1 Biossorventes.....	29
3.5.2 Carvão ativado	31
3.6 Palha de café	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Obtenção do material precursor	36
4.2 Obtenção dos materiais adsorventes	36
4.2.1 Preparo do biossorvente	36
4.2.2 Preparo do carvão ativado com cloreto de zinco (ZnCl_2)	37
4.2.3 Preparo do carvão não ativado	37

4.2.4 Fluxograma das etapas de preparação dos materiais adsorventes	38
4.3 Caracterização dos materiais adsorventes.....	39
4.3.1 Composição química do BPC.....	39
4.3.2 Análise Térmica (TGA e DTA).....	39
4.3.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)	40
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	40
4.3.5 Análise elementar (CHNS)	41
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.3.7 Difração de Raios X (DRX).....	41
4.4 Capacidade de adsorção dos materiais produzidos	42
4.4.1 Determinação dos parâmetros experimentais	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Composição Química	45
5.2 Análise Térmica (TGA/DTA).....	46
5.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)	47
5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
5.5 Análise elementar (CHNS)	51
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
5.7 Difração de Raios X (DRX).....	54
5.8 Avaliação da capacidade de adsorção	55
5.8.1 Estudo de massa dos adsorventes	55
5.8.2 Estudo cinético	56
6 CONCLUSÃO.....	63
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	64
REFERÊNCIAS.....	65
ANEXO 1.....	77

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um problema global que ameaça os ecossistemas e a saúde humana. A emissão de poluentes na atmosfera, no solo e em recursos hídricos desencadeia problemas como o aquecimento global, chuva ácida, eutrofização de corpos d'água, bem como o desenvolvimento de diversos tipos de doenças. As principais fontes de poluentes ambientais incluem a queima de combustíveis fósseis, mineração, incineração de lixo, agricultura intensiva e o lançamento de efluentes, sem tratamento adequado, em corpos d'água [1].

Os efluentes são constituídos por resíduos líquidos provenientes de atividades industriais, domésticas ou agrícolas. Esses sistemas podem ser prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde humana, pois apresentam uma variedade de materiais biológicos, substâncias orgânicas ou inorgânicas. A composição dos efluentes varia de acordo com as atividades que geram sua emissão, no entanto, os principais componentes são restos de alimentos, óleos, gorduras, solventes, detergentes, microrganismos patogênicos e metais potencialmente tóxicos [2,3].

Os metais potencialmente tóxicos podem ser prejudiciais para os seres humanos e o meio ambiente, dependendo de fatores como concentração, estado de oxidação e importância biológica. Alguns metais atuam como micronutrientes no organismo humano, por exemplo, Cu, Fe e Mn, no entanto, esses elementos podem causar toxicidade se forem absorvidos em concentrações elevadas. Por outro lado, existem metais que não desempenham nenhum papel biológico e apresentam elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, como por exemplo, Hg e Pb [4,5].

Os efluentes podem conter altas concentrações de metais potencialmente tóxicos, essas espécies podem causar a contaminação do solo, da água e dos organismos que habitam esse ecossistema. Diante disso, o tratamento dos efluentes é essencial para minimizar os impactos que esses resíduos causam no meio ambiente e na saúde humana. Para tanto, diversos processos de tratamento são empregados, como a precipitação, coagulação, floculação, troca iônica, oxidação, métodos eletroquímicos, separação por membranas e adsorção [6–10].

As técnicas de precipitação, coagulação e floculação promovem elevada produção de lodo ao final do processo. Enquanto os processos de oxidação, troca iônica, métodos eletroquímicos e separação por membranas têm várias desvantagens, como alto custo dos produtos químicos e elevado consumo de energia,

bem como a possibilidade de formação de subprodutos tóxicos. No entanto, o processo de adsorção apresenta elevada eficiência, bem como produz baixa quantidade de resíduos e possibilita o reuso do adsorvente, sendo, portanto, ambientalmente amigável [11–16].

A adsorção é um processo em que átomos, íons ou moléculas presentes em uma fase aquosa ou gasosa ligam-se à superfície de um material sólido [17–19]. A eficiência da adsorção depende de vários fatores, como pH, temperatura, tempo, quantidade de adsorvente, concentração inicial do adsorvato, propriedades dos materiais adsorventes e propriedades dos adsorvatos [3,17,20]. Os materiais adsorventes mais usados são o carvão ativado, sílica gel, zeólitas, argilas, alumina, polímeros e resinas de troca iônica [21,22].

Os carvões ativados destacam-se como os adsorventes mais populares devido a sua elevada área específica, estrutura microporosa, resistência térmica e química, além de apresentar, na superfície, uma variedade de grupos funcionais que conferem propriedades ácidas, básicas ou neutras ao sólido. No entanto, os carvões disponibilizados comercialmente apresentam elevado custo inviabilizando a aplicação em grande escala [21–23]. Diante disso, a utilização de resíduos da agroindústria para produção de carvões economicamente viáveis tem sido tema de pesquisas, pois são gerados em grandes quantidades, são fontes renováveis, apresentam elevado teor de carbono e baixo percentual de compostos inorgânicos [11,16,23]. Além disso, o aproveitamento de resíduos lignocelulósicos ajuda a minimizar os custos com descarte, bem como o impacto negativo ao meio ambiente quando esses resíduos são descartados inadequadamente [16,24].

No contexto agroindustrial Brasileiro, a indústria do café exerce importante impacto na economia do país, pois o Brasil é o maior produtor de café do mundo, responsável por cerca de 32% da produção mundial e como consequência, o processo de beneficiamento dos grãos gera elevada quantidade de resíduos. Normalmente, os agricultores usam esse resíduo como adubo orgânico ou como fonte de energia no processo de torrefação dos grãos, mas esses processos não dão conta de consumir todo o resíduo gerado e o excesso termina sendo descartado de forma inadequada no meio ambiente [25–27].

Diante do exposto, a proposta do presente trabalho foi pautada na utilização da palha do café, um subproduto do beneficiamento dos grãos, como matéria prima para

a produção de adsorventes de baixo custo e aplicação na remoção simultânea dos íons Cd(II), Cu(II) e Ni(II) em meio aquoso. O sistema modelo estudado consistiu em uma solução aquosa multielementar contendo os três íons, com o objetivo de reproduzir condições similares aos sistemas aquosos reais. Além disso, este trabalho inclui investigações comparativas sobre o desempenho da palha de café em diferentes formas: in natura, carbonizada e ativada com cloreto de zinco (ZnCl_2).

É importante ressaltar que até o momento, a literatura não apresenta estudos sobre o uso de materiais adsorventes derivados da palha de café para a remoção simultânea de íons metálicos em soluções multielementares, o que destaca a originalidade e relevância deste trabalho. Portanto, além de produzir adsorventes alternativos de baixo custo, esta pesquisa também contribui para a valorização do resíduo agroindustrial que é gerado em elevadas quantidades no Brasil, bem como na redução dos impactos ambientais causados pelo descarte de resíduos orgânicos no meio ambiente, além de promover uma solução eficaz para a remoção de poluentes que representam riscos ao meio ambiente e a saúde humana.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial dos materiais adsorventes preparados a partir da palha de café na remoção simultânea de íons de cádmio, cobre e níquel em solução aquosa multielementar através do processo de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

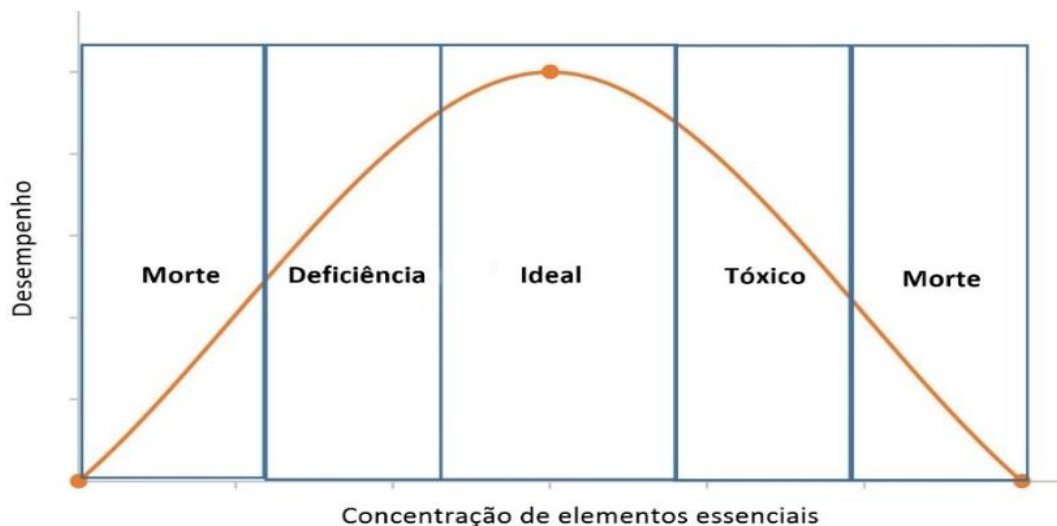
- Preparar materiais adsorventes a partir da palha de café: palha de café lavada, seca e triturada, denominada de biossorvente (BCP), palha de café carbonizada (CPC) e carvão da palha de café ativado com ZnCl_2 (CAPC);
- Avaliar a eficiência dos adsorventes obtidos na remoção simultânea dos íons Cd(II) , Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa multielementar;
- Avaliar o efeito da massa do adsorvente na capacidade adsortiva;
- Investigar a cinética de adsorção do sistema estudado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metais potencialmente tóxicos

Metais potencialmente tóxicos são elementos químicos eletropositivos que em determinada concentração ou estado de oxidação podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Os metais podem ser classificados em essenciais ou não essenciais para os organismos vivos. Os metais essenciais atuam como micronutrientes para o ser humano, por exemplo, Fe, Mn, Zn, Cu e Co. No entanto, essas espécies tornam-se prejudiciais em concentrações elevadas (Figura 1). Os metais que não apresentam importância biológica são considerados não essenciais, alguns deles apresentam elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, por exemplo, As, Cd, Hg e Pb [4,5].

Figura 1. Concentração de elementos essenciais versus desempenho no organismo.



Fonte: Adaptado de [5]

Os metais podem ser encontrados em fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais incluem erosão do solo, queima espontânea de florestas e erupções vulcânicas. As fontes antropogênicas incluem atividades industriais, agricultura, mineração, metalurgia, queima de combustíveis fósseis, curtume e lançamento de efluentes em ecossistemas [28]. Os metais não são biodegradáveis e tendem a bioacumulação e biomagnificação. Os seres humanos podem ser contaminados com metais potencialmente tóxicos através da ingestão de água e alimentos contaminados, inalação de partículas e contato direto com a pele [5,20].

Quando metais potencialmente tóxicos são absorvidos pelo organismo humano, podem levar a formação de complexos celulares que inativam sistemas enzimáticos ou modificam estruturas de proteínas, conduzindo a disfunção e morte celular. Além disso, alguns metais atuam diretamente na formação de radicais livres, que têm a capacidade de causar danos nas estruturas do DNA e consequentemente causar o desenvolvimento de células carcinogênicas. A contaminação por metais potencialmente tóxicos pode ocasionar danos em órgãos como os pulmões, rins, fígado e coração, gerando problemas cardiovasculares, tumores, disfunções hemáticas e doenças neurodegenerativas, como Alzheimer e Parkinson [4,5,28].

3.1.1 Cádmio

O cádmio (Cd) é o elemento químico de número atômico 48, em condições normais de temperatura e pressão é encontrado no estado sólido, apresenta ponto de fusão de 321 °C e ponto de ebulição de 767 °C, bem como aspecto branco prateado ou branco azulado. Esse elemento tem diversas aplicações industriais, principalmente na produção de baterias recarregáveis de níquel-cádmio, além disso, ele é frequentemente usado em pigmentos, células fotovoltaicas e galvanização [4,29].

O cádmio é um exemplo de metal não essencial que é extremamente tóxico para os seres humanos, causando danos à saúde mesmo em baixas concentrações. O cádmio pode ser ingerido, inalado ou absorvido pela pele, e se acumula nos tecidos, especialmente nos rins, fígado, ossos e cérebro. A contaminação por cádmio causa osteoporose, hipertensão, doenças cardiovasculares, insuficiência renal, câncer de pulmão, distúrbios neurológicos etc. A exposição contínua ao cádmio pode causar doenças como a doença de Itai-itai, que afeta o metabolismo do cálcio e provoca o enfraquecimento dos ossos. A IARC (*Internation Agency for Research on Cancer*) classificou o cádmio como agente carcinogênico do grupo 1 [5,28,30].

3.1.2 Cobre

O cobre (Cu) é o elemento químico de número atômico 29, faz parte dos elementos do bloco d, conhecido por sua aparência avermelhada com brilho metálico, apresenta ponto de fusão de 1083 °C e ponto de ebulição de 2595 °C [31]. Esse elemento possui uma excelente condutividade elétrica e térmica, que é aproveitada

em diversas aplicações industriais, sendo a principal delas a produção de fios, cabos e circuitos elétricos. O cobre também é usado na fabricação de ligas metálicas que compõe próteses ortopédicas, instrumentos cirúrgicos, painéis, moedas, instrumentos musicais, joias, objetos de arte e de decoração. Além disso, ele pode ser usado na construção civil e alguns compostos de cobre são usados na agricultura como fertilizantes, fungicidas e inseticidas [28,30,32].

O cobre é um micronutriente essencial para o ser humano, desde que seja absorvido em pequenas quantidades. Ele atua como cofator em inúmeras enzimas envolvidas nos processos de metabolismo energético, formação do colágeno e sistema imunológico, além disso, está relacionado com a absorção de ferro e a síntese de melanina e neurotransmissores. A deficiência de cobre no organismo pode causar anemia, hipopigmentação, anomalias metabólicas e osteoporose, no entanto, a ingestão ou exposição prolongada a concentrações elevadas desse metal pode causar náuseas, vômitos, danos aos órgãos, distúrbios gastrointestinais e anomalias no sistema nervoso central [30,32,33].

3.1.3 Níquel

O níquel (Ni) é o elemento químico de número atômico 28, faz parte do bloco d, apresenta propriedades magnéticas e boa condutividade elétrica e térmica. Além disso, tem a capacidade de formar ligações metálicas resistentes a corrosão e oxidação. O níquel é sólido em condições normais de temperatura e pressão, apresenta uma coloração branco metálico, possui ponto de fusão de 1453 °C e ponto de ebulição de 2730 °C [31,34]

O níquel tem diversas aplicações na indústria e no comércio, sendo um dos componentes do aço inoxidável, uma liga metálica usada em utensílios domésticos, equipamentos médicos, construção civil, automóveis, aviões e navios. O níquel também é usado na galvanoplastia, que é um processo de revestimento de outros metais com uma camada de níquel para protegê-los da corrosão e dar-lhes um aspecto mais brilhante. Além disso, esse elemento é usado na fabricação de baterias recarregáveis, moedas, bijuterias, acessórios e implantes dentários ou ortopédicos [4,35].

Apesar dos benefícios citados, o níquel pode causar efeitos nocivos à saúde humana, pois ele não é um micronutriente essencial para as funções biológicas do

corpo humano. Quando absorvido em pequenas quantidades, o níquel não representa ameaça à saúde humana, visto que, a maior parte de elemento é removida pelos rins e eliminada do corpo pela urina, no entanto, doses maiores ou exposição crônica podem ser potencialmente tóxicas[4,36].

Estudos recentes relataram um risco aumentado de câncer de pulmão e nasal entre trabalhadores de mineração, fundição e refinaria de níquel. Alguns compostos de níquel são considerados agentes carcinogênicos para os seres humanos, além disso, concentrações altas desse elemento podem causar problemas pulmonares e renais, dor gastrointestinal, fibrose pulmonar e dermatite cutânea. O níquel é um dos principais alérgenos de contato, sendo responsável por inúmeros casos de crises alérgicas em indivíduos que tiveram contato desse metal com a pele, esse problema é conhecido como dermatite de contato [34–36].

3.1.4 Efluentes

Os efluentes são os resíduos provenientes das atividades humanas que são lançados no meio ambiente na forma de líquidos ou de gases. Os efluentes podem causar diversos impactos na saúde humana e no meio ambiente se não forem tratados adequadamente antes do descarte. As principais fontes de emissão de efluentes são as residências domésticas, atividades agrícolas e processos industriais. Os efluentes podem conter matéria orgânica, microrganismos, fertilizantes, sedimentos, corantes, óleos e metais potencialmente tóxicos [2,3,37].

As atividades industriais de mineração, galvanoplastia, metalurgia e curtume são as principais fontes de emissão de metais via efluentes, além disso, a produção de eletrônicos, baterias, produtos químicos, pesticidas e pigmentos também contribui para a emissão desses poluentes [20,38]. A concentração de metais em efluentes industriais pode variar bastante de acordo com o tipo de indústria e os processos de produção envolvidos. Os metais mais comuns encontrados em efluentes industriais incluem chumbo, cádmio, mercúrio, zinco, cobre, cromo, níquel e outros. Os limites aceitáveis de concentração desses metais nos efluentes podem variar de acordo as leis ambientais em diferentes países.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução N.º 430 de 13 de maio de 2011, estabelece padrões para lançamento de

efluentes, dentre eles, a concentração máxima de alguns metais potencialmente tóxicos, descritos na Tabela 1 [39].

Tabela 1. Concentrações máximas permitidas pela resolução N.º 430/2011.

Elemento	Concentração máxima (mg L⁻¹)
Ag	0,1
As	0,5
Ba	5,0
Cd	0,2
Cu	1,0
Cr (III)	1,0
Cr (IV)	0,1
Fe	15,0
Hg	0,01
Mn	1,0
Pb	0,5
Ni	2,0
Se	0,3
Sn	4,0
Zn	5,0

Fonte: [39]

Diante deste contexto, é importante assegurar que a concentração máxima de íons metálicos em efluentes industriais não exceda os padrões estabelecidos pela legislação vigente, para tal, o monitoramento desse tipo de resíduo é fundamental para preservar o meio ambiente e consequentemente a saúde humana, vegetal e animal.

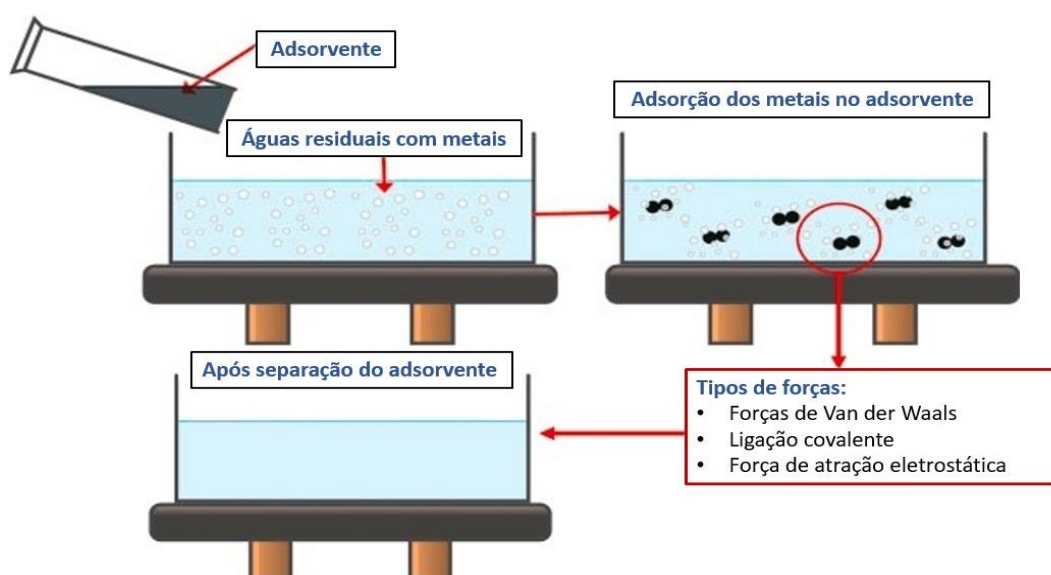
3.2 Principais métodos para remoção de metais tóxicos em águas residuárias

A remoção de metais tóxicos em águas residuárias é essencial para a remediação ambiental, pois a elevada solubilidade dessas espécies em ambientes aquáticos representa sérios riscos a todos os organismos vivos [40]. Nesse contexto, uma variedade de métodos convencionais é empregada no tratamento de sistemas contaminados com destaque para: precipitação química, flotação, filtração, troca iônica, métodos eletroquímicos, osmose reversa, separação por membranas, dentre outros [6–10]. No entanto, estes métodos apresentam várias deficiências, inviabilizando a aplicação em larga escala, tais como a remoção incompleta, produção de lodo que demanda tratamento adicional, além do elevado consumo de energia. Por outro lado, o processo de adsorção tem sido amplamente aplicado na remoção de íons de metais tóxicos e destaca-se pela eficiência, bem como por gerar baixa quantidade de resíduos e possibilitar a reutilização do adsorvente, sendo, portanto, ambientalmente amigável [11–15].

3.2.1 Adsorção

A adsorção é um processo que consiste na transferência de massa de uma ou mais espécies que estão presentes em uma fase líquida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida. A espécie que se acumula na interface do material sólido é denominada de adsorvato e o sólido na qual a espécie se acumula é o adsorvente (Figura 2) [17,21].

Figura 2. Ilustração do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de [4]

O fenômeno de adsorção pode ser classificado em adsorção física ou adsorção química, de acordo com a natureza das forças envolvidas. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, o adsorvato é retido na superfície do adsorvente devido a existência de forças de Van der Waals, sem a ocorrência de uma reação química, além disso, apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação a adsorção química, possuindo caráter reversível. Por outro lado, na adsorção química, também conhecida como quimissorção, ocorre a efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, isto faz com que o adsorvato fique fortemente ligado na superfície do sólido por meio de ligações fortes (ligações iônicas ou covalentes), logo, a energia da adsorção química é maior que a energia da adsorção física, resultando em uma reação irreversível [13,17,18]. Na Tabela 2 estão listadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 2. Resumo das diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Forças de Van der Waals	Ligação química (iônica ou covalente)
Calor de adsorção inferior a 10 kJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol
Inespecífica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada
Ocorre em toda a superfície adsorvente (Não localizada)	Ocorre nos sítios ativos (Localizada)
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Energia de ativação baixa	Energia de ativação poder ser elevada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorvato	Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente

Fonte: [17,41]

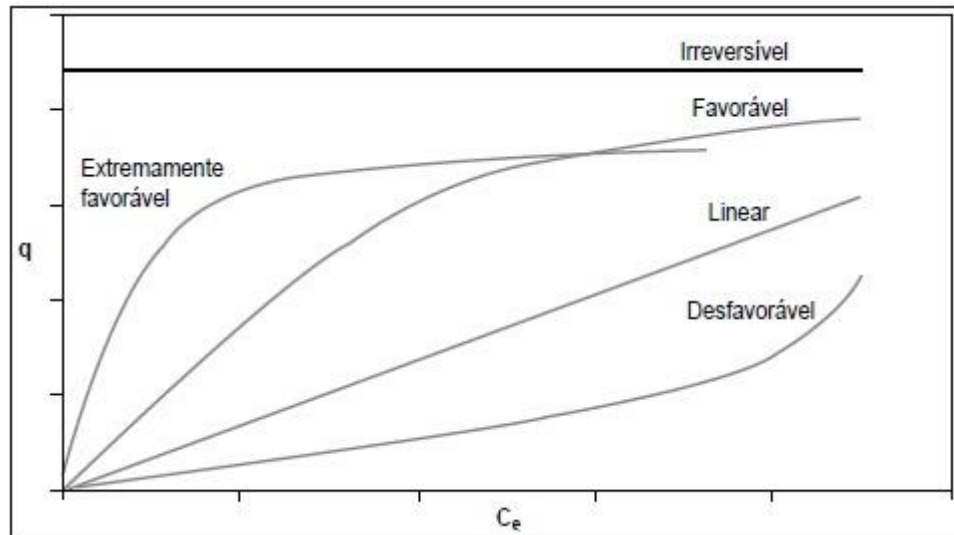
A adsorção é um fenômeno complexo dependente de vários fatores, por exemplo, propriedades dos adsorventes (área superficial, estrutura dos poros e grupos funcionais presentes na superfície), propriedades do adsorvato (tamanho das partículas e polaridade), pH da solução, dosagem do adsorvente, temperatura, tempo de contato, concentração inicial do adsorvato e a presença de espécies interferentes [3,17,20].

O pH da solução é considerado uma das variáveis mais importantes do processo de adsorção, visto que, o pH influencia na carga superficial do adsorvente e na forma química do adsorvato. O adsorvente em soluções aquosas pode adsorver íons OH^- ou H^+ de acordo com a sua carga superficial, que depende do valor do pH na solução. Geralmente, à medida que o pH da solução aumenta, a adsorção de espécies catiônicas ou corantes básicos é aumentada, enquanto a adsorção de espécies aniônicos ou corantes ácidos é reduzida. Dessa forma, o valor do pH da solução influencia diretamente na adsorção da espécie de interesse [3,17,42].

3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos desenvolvidos para entender o processo de adsorção. Quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com a fase líquida contendo o adsorvato, as moléculas, íons ou átomos tendem a migrar da fase líquida para a superfície do adsorvente. Esse processo continua até que o equilíbrio seja atingido, ou seja, até que a concentração do adsorvato na fase líquida não seja mais afetado. Esse equilíbrio é representado por meio das isotermas de adsorção, que são gráficos que descrevem a relação de equilíbrio entre a quantidade de material retido na superfície do adsorvente com a concentração de material remanescente na fase líquida [43].

As isotermas desempenham um papel importante na compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, fornecem informações essenciais para o entendimento do mecanismo de adsorção e a determinação da capacidade máxima de adsorção [17,44]. As isotermas podem apresentar-se de diferentes formas, como demonstrado na Figura 3.

Figura 3. Isotermas de adsorção.

Fonte: [17]

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional a concentração do adsorvato na fase líquida. A isoterma côncava revela um processo de adsorção favorável, pois é possível adsorver grandes quantidades mesmo em concentrações baixas de adsorvato na fase líquida. A isoterma convexa é desfavorável, pois indica que é necessário altas quantidades de adsorvente ou adsorvato para favorecer o processo de adsorção. A isoterma irreversível apresenta um comportamento constante, ou seja, a quantidade adsorvida independe da concentração do adsorvato na fase líquida [17].

Diversos modelos de adsorção foram desenvolvidos para ajustar os dados experimentais, no entanto, os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais utilizados para calcular a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente e descrever o comportamento dos dados experimentais [17,43].

O modelo de isoterma de Langmuir considera que a adsorção ocorre em uma única camada na superfície do adsorvente, essa superfície é homogênea e possui um número definido de sítios ativos. Esses sítios possuem energias iguais e podem adsorver apenas uma espécie, que não interage com as demais espécies adsorvidas em sítios adjacentes [17,43,44].

O modelo de isoterma de Freundlich é baseado em processos empíricos com possível aplicação em sistemas não ideais. Esse modelo considera a formação de múltiplas camadas na superfície do adsorvente, com uma distribuição desigual de sítios ativos com diferentes energias de ativação. Sendo assim, assume-se que um

aumento na concentração do adsorvato provoca um aumento na quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente [17,43,44].

3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção estuda a velocidade com que o adsorvato é retido na superfície do material adsorvente ao longo do tempo, indicando os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo. Esses estudos fornecem informações detalhadas sobre as taxas de adsorção do adsorvato e as etapas que controlam esse processo, tais como transferência de massa externa, transferência de massa intrapartícula, difusividade do soluto e reações de adsorção. A cinética de adsorção é influenciada por diversos fatores, como as características físicas e químicas do adsorvato e do adsorvente, pH da solução, temperatura, agitação e concentração inicial do adsorvato [17,20].

A determinação da cinética de adsorção é realizada experimentalmente por meio de ensaios nos quais a concentração do adsorvato na solução é monitorada ao longo do tempo, geralmente por técnicas analíticas como espectrofotometria. Os dados experimentais são posteriormente analisados e ajustados aos modelos cinéticos para obter parâmetros como a constante de taxa de adsorção e a capacidade máxima de adsorção [45].

Diferentes modelos cinéticos como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich são utilizados com a finalidade de compreender a cinética de adsorção e a etapa limitante da taxa. No entanto, os modelos cinéticos mais frequentemente utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem [17,19,46].

3.4.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Este modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis do sólido e dependente do tempo. A forma integral linearizada do modelo pseudo-primeira ordem é expressa pela equação de Lagergren:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}); k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min) [17,47].

Os valores de k_1 e q_e podem ser determinados através da inclinação e interceptação do gráfico linear de $\log (q_e - q_t)$ versus t , respectivamente. O valor de q_e calculado é então comparado com o valor de q_e experimental, se os valores apresentarem discrepâncias, a reação não pode ser classificada como de primeira ordem, mesmo o gráfico apresentando um alto coeficiente de correlação do processo de ajuste [20,45].

3.4.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se que a adsorção química controla o processo e é a etapa determinante da taxa. A forma linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato (min) [17,20,45].

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do gráfico de t / q_t versus t . Para a aplicabilidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem a plotagem do gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1 [17,20].

3.4 Materiais adsorventes

O adsorvente é um material sólido que tem a capacidade de reter em sua superfície as moléculas, átomos ou íons que estão presentes em uma fase líquida ou gasosa. O desempenho do material adsorvente no processo de adsorção depende de suas propriedades físico-químicas. Os adsorventes devem apresentar uma área superficial elevada, resistência mecânica, estabilidade térmica, seletividade, alta porosidade, distribuição homogênea do tamanho dos poros e química de superfície adequada [48].

Os principais materiais adsorventes comercializados são o carvão ativado, sílica gel, zeólitas, argilas, alumina ativada, polímeros e resinas de troca iônica [21,22]. Dentre esses materiais, o carvão ativado tem se destacado como o mais utilizado, devido a sua versatilidade em remover diferentes tipos de poluentes, como íons metálicos, corantes orgânicos, pesticidas, agrotóxicos, resíduos farmacêuticos, entre outros. Sua elevada capacidade de adsorção está diretamente relacionada a sua estrutura altamente porosa e área superficial, que possui uma variedade de grupos funcionais. Entretanto, sua aplicação em escala industrial encontra limitações devido ao elevado custo de produção [21–23].

Diante disso, materiais alternativos estão sendo estudados com o objetivo de aplicação na remoção de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em meio aquoso. Entre os materiais estudados, os bioadsorventes e os carvões ativados produzidos com resíduos agroindustriais têm se destacado como uma alternativa de baixo custo [16,49].

3.5.1 Bioadsorventes

Os bioadsorventes são materiais orgânicos de origem animal, vegetal ou microbiana. Esses materiais têm sido amplamente estudados como adsorventes de baixo custo para remoção de poluentes em meio aquoso. Os bioadsorventes podem ser produzidos a partir de resíduos agrícolas, resíduos industriais, biomassa de origem vegetal ou animal, biopolímeros como alginato, celulose, quitosana, algas, bactérias, fungos e leveduras [21,22,50].

Dentre os materiais alternativos estudados, os resíduos agrícolas têm sido os mais utilizados como bioadsorventes, pois são obtidos em grandes quantidades a um custo muito baixo, além disso, o aproveitamento da biomassa residual evita seu descarte inadequado no meio ambiente. Os resíduos agrícolas são materiais lignocelulósicos constituídos principalmente por lignina, celulose e hemicelulose que fornecem grupos funcionais como hidroxila e carboxila na superfície do bioadsorvente [18,22,49,51].

Os adsorvatos são retidos na superfície dos bioadsorventes devido a ocorrência individual ou simultânea de diferentes mecanismos, como a interação eletrostática, troca iônica, complexação, microprecipitação e quelação [21,49,51]. Esses mecanismos estão diretamente relacionados aos grupos funcionais existentes no

bioissorvente, por exemplo, a lignina é um polímero que apresenta carbonila, hidroxila, metila e outros grupos funcionais em sua estrutura. A hemicelulose e a celulose contêm grupos funcionais de oxigênio, incluindo grupos carbonila, grupos hidroxila e éter [18,43,49,51].

A capacidade de adsorção depende das características químicas e físicas do bioissorvente, bem como das propriedades do adsorvato [51–53]. Na literatura, são encontrados diversos estudos que utilizam bioissorventes derivados de resíduos agrícolas para a remoção de íons metálicos em meio aquoso, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Estudos que usaram bioissorventes para remoção de metais potencialmente tóxicos.

Bioissorvente	Metal	Referência
Sementes de pimenta	Cd(II) e Pb(II)	[54]
Casca do pinheiro	Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II)	[55]
Casca de limão	Cd(II) e Ni(II)	[56]
Caroço de açaí	Cu(II), Ni(II) e Zn(II)	[57]
<i>Pachira aquática Aubl.</i>	Cd(II)	[58]
Sementes de cajá	Cr(VI)	[59]
Casca de coco, cacau e eucalipto	Cd(II) e Cu(II)	[60]
Resíduos de mandioca	Cu(II) e Zn(II)	[61]
Resíduos mistos de chá	Cr(VI)	[62]

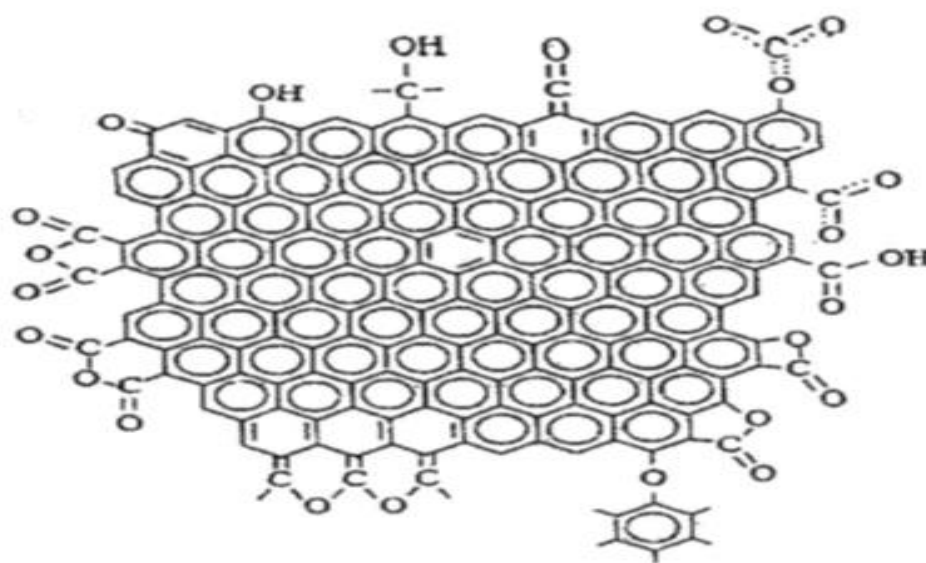
Fonte: Própria autora

A utilização de bioissorventes em comparação com adsorventes comerciais em processos de adsorção oferece diversas vantagens, tais como baixo custo, ampla disponibilidade, são oriundos de fontes renováveis, geração reduzida de resíduos e elevada eficiência na remoção de diversos poluentes, incluindo fármacos, metais, corantes e outras substâncias orgânicas [63].

3.5.2 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo com estrutura porosa bem desenvolvida, estável termicamente e com elevada área superficial, geralmente variando entre 600 e 2.000 m²/g [22,64]. Diversos heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, halogênios, bem como outros elementos podem ser encontrados na estrutura do carvão ativado na forma de grupos funcionais e/ou átomos ligados quimicamente à superfície, como pode ser observado na Figura 4 [16].

Figura 4. Grupos funcionais quimicamente ativos na superfície do carvão ativado.



Fonte: [16]

A produção do carvão ativado envolve duas etapas básicas, a carbonização e ativação. A carbonização consiste no tratamento térmico do material precursor para obtenção do carvão sólido. Nessa etapa ocorre a remoção de umidade, compostos voláteis e gases, resultando em um material rico em carbono e uma estrutura porosa primária. A ativação é um processo sequencial que visa o aumento da área superficial e o volume de poros dos materiais carbonáceos.

A ativação do material precursor pode ser realizada por dois métodos diferentes, que são a ativação física e a ativação química. A ativação física consiste na carbonização do material precursor seguida da ativação do carvão na presença de gás oxidante como vapor de água, dióxido de carbono ou a mistura de ambos, em uma faixa de temperatura de 800 a 1000 °C. Na ativação química ocorre a carbonização e a ativação de forma simultânea, para tal, o material precursor é previamente impregnado com agente ativante (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂CO₃), que

promove reações de desidratação e gaseificação durante o processo de carbonização que ocorre em temperaturas inferiores a 700 °C [16,65,66]. Entre os agentes ativadores, o cloreto de zinco (ZnCl_2) é bastante utilizado na preparação de carvões ativados pelo desenvolvimento eficaz de poros na estrutura carbonácea, maior área superficial e um alto rendimento do carvão [67,68].

A ativação química apresenta vantagens em relação a ativação física, como baixo custo energético, uma vez que a temperatura de ativação é mais baixa que as necessárias para a ativação física. Além disso, os agentes químicos empregados tem a capacidade de inibir a formação de hidrocarbonetos aromáticos (alcatrão) e reduzir a produção de outros produtos voláteis, resultando em um rendimento de carbono mais elevado e na obtenção de carvões ativados com uma estrutura porosa mais desenvolvida, o que leva a uma área superficial maior. No entanto, há também desvantagens, como o uso de produtos químicos e a necessidade de um processo adicional de lavagem, o que aumenta o custo do processo [67,69,70].

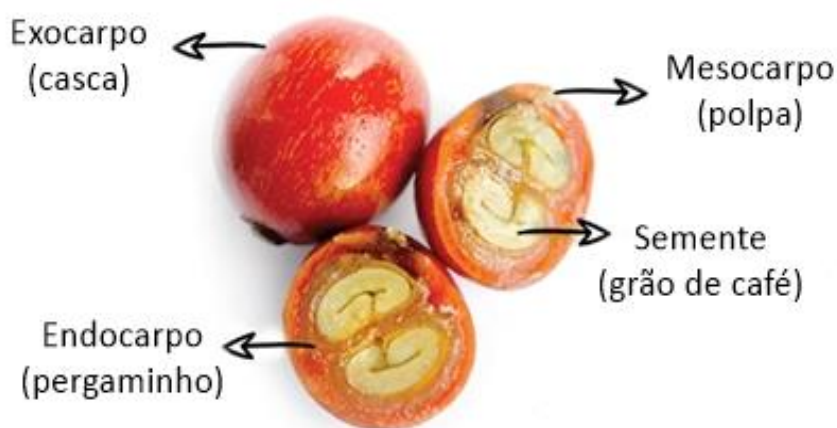
O método de ativação e a natureza do material precursor usado na síntese do carvão ativado influenciam os grupos funcionais da superfície e a estrutura dos poros do material [16,71,72]. Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de uma variedade de materiais com elevado teor de carbono e baixa quantidade de matéria inorgânica, podendo ser de origem vegetal, animal ou mineral. Entre os materiais carbonáceos, os resíduos agroindustriais têm ganhado destaque como uma alternativa viável e eficiente para a produção de carvão ativado. Isso se deve as suas características estruturais favoráveis, aliadas ao fato de serem materiais de baixo custo provenientes de fontes renováveis [73–75].

Nesse contexto, vários estudos têm sido realizados visando avaliar o potencial desses materiais como precursores de carbono na produção de carvão ativado, incluindo sabugo de milho [76], casca de arroz [77], casca de amendoim [78], caroço de azeitona [79], serragem [80], bagaço de cana de açúcar [81], entre outros. Dentre as biomassas disponíveis, a palha de café se destaca como uma alternativa promissora não apenas para a produção de carvão ativado, mas também como bioissorvente. Essa relevância é atribuída a alta disponibilidade desse resíduo agroindustrial, combinada ao seu elevado teor de carbono em sua composição. Tais características conferem a palha de café a capacidade de gerar materiais carbonáceos de baixo custo e com propriedades ideais para serem empregados no processo de adsorção.

3.6 Palha de café

O café é o fruto do cafeeiro, um arbusto pertencente à família Rubiaceae e ao gênero *Coffea*. Embora existam mais de 100 espécies de *Coffea*, apenas duas são cultivadas em escala mundial, a *Coffea arabica* (café arábica) e *Coffea canephora* (café robusta ou conilon) [25,46]. A estrutura anatômica do café é composta por quatro camadas: o exocarpo (casca externa), cuja cor é verde e torna-se vermelha ou amarela conforme o avanço da maturação, o mesocarpo (polpa), também chamado de mucilagem, que apresenta aspecto gelatinoso, as sementes, conhecidas como grãos de café, que são o produto de interesse, e o endocarpo (pergaminho), que envolve cada grão separadamente (Figura 5) [82,83].

Figura 5. Café e suas camadas.



Fonte: Mundo Coffee++

De acordo com o Ministério da Agricultura e Pecuária, o Brasil é o maior produtor de café do mundo, sendo responsável por cerca de 32% da produção mundial [26,27]. No ano de 2022, a produção de café no Brasil foi de 50,92 milhões de sacas de 60 kg do produto beneficiado, colhidos em uma área de 1,86 milhões de hectares, sendo que, 64,3% dessa produção são grãos da espécie *Coffea arabica* e 35,7% da espécie *Coffea canephora* [84].

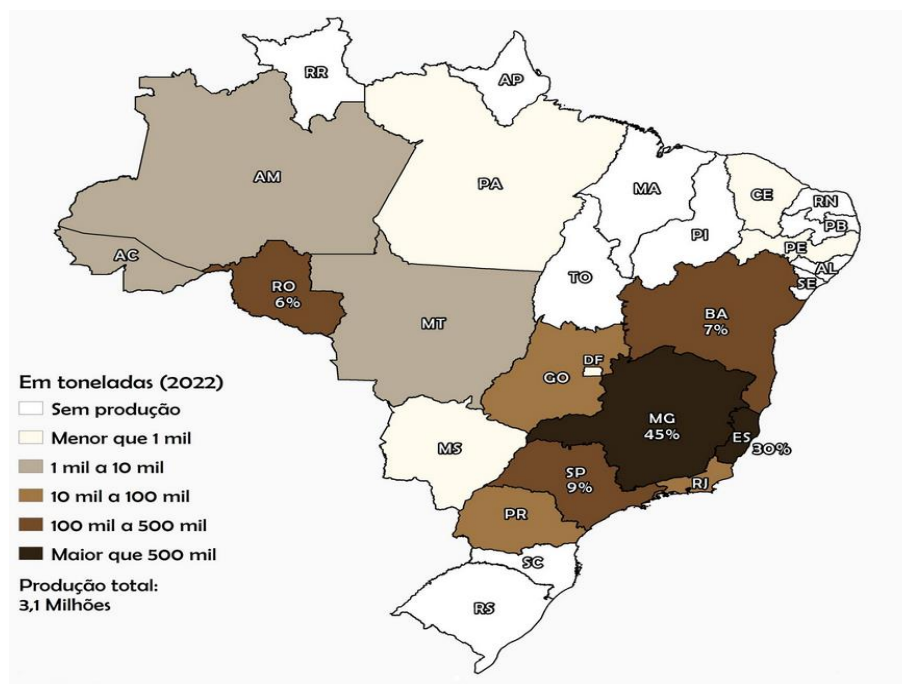
Os estados brasileiros com destaque na produção de café são Minas Gerais, Espírito Santo, São Paulo, Bahia e Rondônia [84]. O solo, a altitude e o clima desses estados contribuem para o desenvolvimento do cafeeiro e consequentemente dos grãos de café. A Figura 6 apresenta os percentuais de produção de café nos estados brasileiros em 2022.

A Bahia produziu 3,60 milhões de sacas de 60 kg de café, equivalente a 7% da produção nacional, o que torna o Estado o quarto maior produtor nacional de café,

atrás de Minas Gerais, com 21,96 milhões de sacas (45%), Espírito Santo, com 16,72 milhões de sacas (30%) e São Paulo, com 4,39 milhões de sacas (9%) [26,84].

A produção de café no Brasil é uma atividade de grande importância econômica e cultural, no entanto, o processo de beneficiamento do café, que envolve a remoção da casca para obtenção dos grãos, gera uma quantidade considerável de resíduos agroindustriais [25,85].

Figura 6. Estados produtores de café no Brasil.



Fonte: [86]

A palha de café refere-se aos resíduos gerados durante o processo de beneficiamento do fruto. A palha de café é composta pela casca, polpa e pergaminho. A quantidade de palha de café gerada depende de fatores como o método de colheita, espécie do cafeeiro (arábica ou robusta) e região de cultivo, além disso, a quantidade pode variar de safra para safra, no entanto, estima-se que 50% da massa do fruto seco torna-se resíduo durante o processo de beneficiamento do café [82,87].

Devido ao elevado teor de matéria orgânica e de minerais presentes na palha de café, muitos agricultores usam esse resíduo como adubo orgânico do próprio cafeeiro, sendo assim, o resíduo atua como um fertilizante natural que enriquece o solo com alguns nutrientes. A palha de café também pode ser usada como fonte de energia no processo de torrefação dos grãos, no entanto, a geração desse resíduo ainda é considerada um problema ambiental por causa da elevada produção de grãos. Diante disso, estudos recentes visam o aproveitamento da palha de café como matéria

prima a ser utilizada em atividades industriais como na produção de biocombustíveis, enzimas, fertilizantes, alimento animal, na recuperação de compostos bioativos para produção de fármacos e cosméticos, substrato para o cultivo de fungos e leveduras, na construção civil, na indústria de polímeros e como materiais adsorventes [25,83,87].

Uma boa alternativa para o reaproveitamento da palha de café é como adsorvente, este resíduo pode ser utilizado diretamente como um adsorvente natural (biossorvente) ou pode ser usado como material precursor de carvões, que são materiais adsorventes que apresentam elevada eficiência na remoção de íons metálicos em sistema aquoso. Dessa forma, a transformação desse resíduo em material adsorvente não apenas agrega valor a palha de café, mas também oferece uma alternativa valiosa e sustentável para lidar com a abundância desse resíduo. A Tabela 4 apresenta alguns estudos que utilizaram a palha de café como biossorvente ou como material precursor de adsorventes para remoção de íons metálicos em solução aquosa.

Tabela 4. Estudos que utilizaram a palha de café na adsorção de espécies metálicas.

Material adsorvente	Espécie metálica	País	Referência
Biossorvente	Cu(II), Cd(II) e Zn(II)	Brasil	[88]
Biossorvente	Cu(II), Ni(II) e Zn(II)	Itália	[89]
Biossorvente	Cd(II)	Brasil	[90]
Carvão ativado	Ni(II)	Etiópia	[91]
Biossorvente	Pb(II)	Arábia Saudita	[92]
Biossorvente	Cd(II) e Pb(II)	Vietnã	[93]

Fonte: Própria autora.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste estudo foi conduzida no Laboratório de Catálise e Química de Materiais (LCQM) e no Laboratório de Química Analítica (LQA), ambos estão vinculados a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, localizados no *campus* de Itapetinga e Jequié, respectivamente.

4.1 Obtenção do material precursor

A palha de café usada neste trabalho foi fornecida por uma unidade cultivadora de café situada no município de Vitória da Conquista – BA, uma região nacionalmente reconhecida pelo cultivo de café da espécie *Coffea arabica*.

Figura 7. Resíduo do beneficiamento do café (palha do café).



Fonte: Própria autora.

4.2 Obtenção dos materiais adsorventes

4.2.1 Preparo do biossorvente

A palha de café foi lavada com água deionizada para eliminar quaisquer impurezas. Em seguida, o material foi submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar a 100 °C, por um período de 24 horas. Posteriormente, o material foi triturado em um moinho de facas tipo Willey e peneirado (35 mesh) para uniformizar o tamanho das partículas. O biossorvente foi armazenado em recipiente de polipropileno.

4.2.2 Preparo do carvão ativado com cloreto de zinco (ZnCl_2)

Para obtenção do carvão ativado, uma massa do bioissorvente foi submetida a um processo de ativação química utilizando cloreto de zinco (ZnCl_2 , ACS, Sumaré, São Paulo, Brasil) como agente ativante. Para tanto, pesou-se em um béquer massas adequadas do bioissorvente e do ZnCl_2 na proporção de 2:1. A mistura foi umedecida com água deionizada e homogeneizada manualmente, resultando em um material de consistência pastosa. O sistema ficou em repouso por um período de 24 horas e em seguida foi submetido a um processo de secagem em estufa a 100 °C, por um período de 48 horas.

Após a secagem, o material foi submetido a um processo de carbonização utilizando um forno mufla modelo 3P-S serie 3000 (EDG, São Carlos, São Paulo, Brasil), com as seguintes condições operacionais: taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, temperatura final de 500°C e tempo de residência de 120 minutos.

Após a etapa de carbonização, o carvão ativado produzido foi imerso em uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ (HCl, 37%, Merck, Darmstadt, Alemanha) por um período de 60 minutos, esse procedimento foi necessário para remover o excesso do ZnCl_2 . Em seguida, o material foi submetido a múltiplas lavagens com água deionizada, até a estabilização do pH da solução de lavagem e seco em estufa a 100°C, por um período de 24 horas. O carvão obtido foi armazenado em um recipiente de polipropileno.

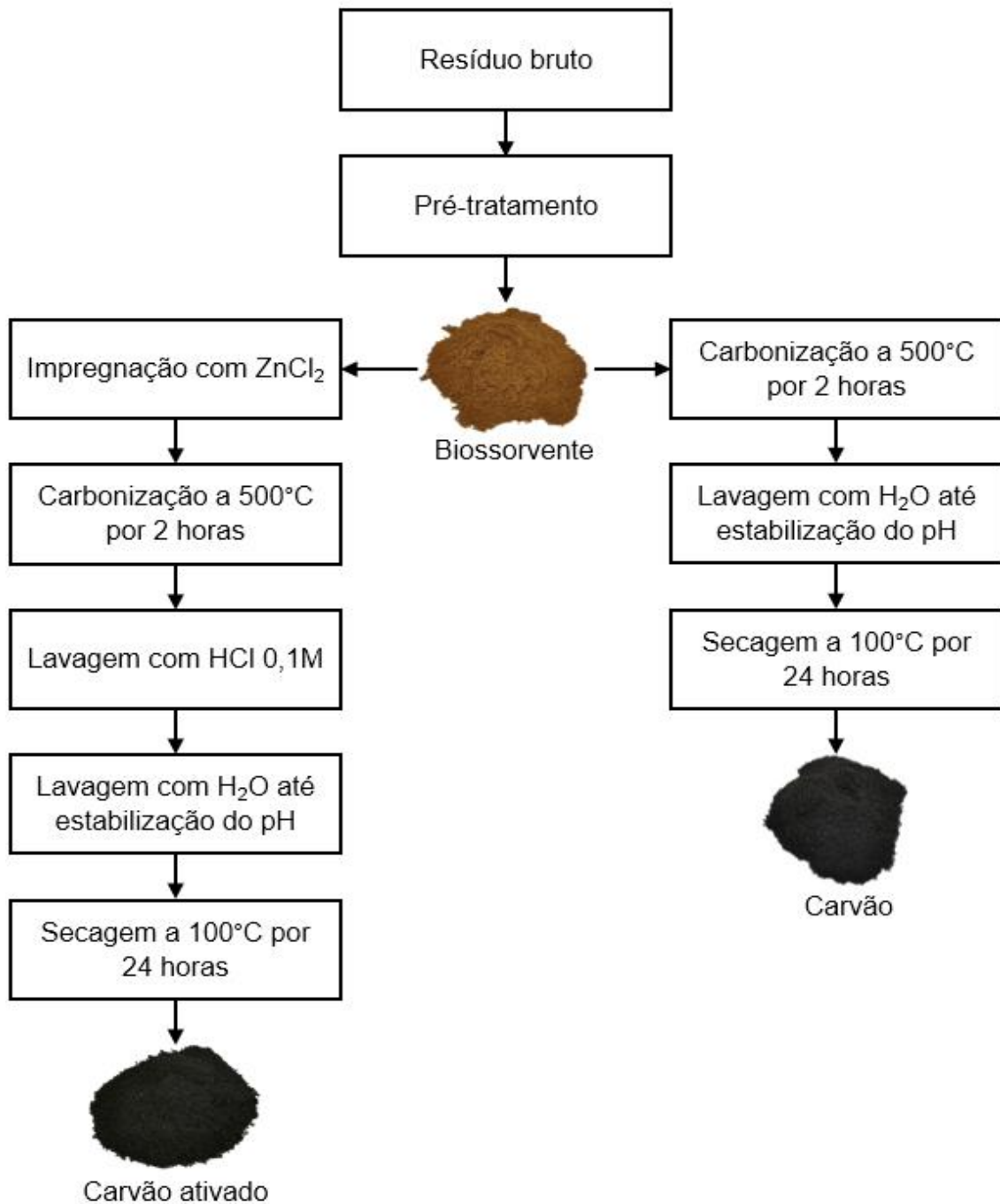
4.2.3 Preparo do carvão não ativado

Para a obtenção do carvão não ativado, uma massa do bioissorvente foi submetida a um processo de carbonização de acordo com a metodologia utilizada no preparo do carvão ativado descrita no item 4.2.2. Após a carbonização, o carvão produzido foi lavado com água deionizada até a estabilização do pH da solução de lavagem, seco em estufa a 100 °C por um período de 24 horas e armazenado em recipiente de polipropileno.

4.2.4 Fluxograma das etapas de preparação dos materiais adsorventes

O processo de obtenção dos materiais adsorventes está ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Fluxograma das etapas de preparação dos materiais adsorventes.



Fonte: Própria autora.

Para melhor compreensão, as amostras foram identificadas conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Nomenclatura utilizada para identificação dos materiais adsorventes.

Amostra	Descrição
BPC	Biossorvente da palha café
CPC	Carvão da palha de café
CAPC	Carvão ativado da palha de café

Fonte: Própria autora

4.3 Caracterização dos materiais adsorventes

4.3.1 Composição química do BPC

A composição química do BPC foi determinada em parceria com o Laboratório de Nutrição Animal, localizado na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, *campus* Itapetinga. O teor de lipídeos foi determinado seguindo a metodologia proposta por Bligh & Dyer [94]. O teor de umidade, cinzas e proteína bruta foram determinados de acordo com as metodologias indicadas pelo Instituto Adolf Lutz (2004). Os teores de lignina, celulose e hemicelulose foram determinados através da metodologia de fibra em detergente neutro e fibra em detergente ácido (FDN e FDA) descrita por Van Soest [95].

4.3.2 Análise Térmica (TGA e DTA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual a variação da massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo. Os dados obtidos a partir dessa análise permitem avaliar a estabilidade térmica, a decomposição e perda de voláteis de uma amostra [17].

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que avalia a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência à medida que ambos são submetidos a um programa de aquecimento controlado. Essa diferença de temperatura ocorre devido aos eventos térmicos relacionados a mudanças físicas ou químicas na amostra. A DTA fornece informações sobre os fenômenos físicos (fusão,

solidificação, cristalização, sublimação) e os fenômenos químicos (oxidação e decomposição) que ocorrem na amostra [96].

A TGA e DTA foram realizadas de forma simultânea em um analisador termogravimétrico modelo TA-60 WS (Shimadzu, Quioto, Japão), equipado com um detector DTG-60. As medidas foram realizadas nas seguintes condições: faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

4.3.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) representa o valor de pH no qual a superfície do material adsorvente possui carga neutra, ou seja, apresenta quantidades iguais de cargas positivas e negativas em sua superfície.

A metodologia utilizada para determinar o PCZ dos materiais adsorventes é denominada “experimento dos 11 pontos” [97]. Nesse método, 50 mg da amostra foram adicionadas em tubos contendo 50 mL de uma solução aquosa com valores de pH variando entre 1 e 12. Os tubos foram agitados e em seguida os valores de pH foram medidos em um pHmetro portátil HI9829 (HANNA®instruments, São Paulo, Brasil). O PCZ foi determinado a partir da avaliação dos gráficos obtidos com o pH final (pH_f) versus pH inicial (pH_i).

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes. Os espectros do BPC, CPC e CAPC foram obtidos a partir de um espectrofotômetro FTIR modelo IRPrestige-21 (Shimadzu, Quioto, Japão) com pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo cerca de 50 mg da amostra dissolvida e prensada a 60 bar. As medidas foram realizadas com 32 varreduras no intervalo espectral de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ e com resolução de 16 cm⁻¹.

4.3.5 Análise elementar (CHNS)

A determinação da concentração de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas em um analisador elementar EA3000 (Euro Vector, Pavia, Itália). O equipamento opera em sistema com um ou dois reatores que realizam a combustão dinâmica e espontânea da amostra com uma subsequente separação cromatográfica. O oxigênio foi utilizado como gás comburente e o hélio como gás de arraste. Após a separação, os gases foram detectados em um detector de condutividade térmica (TCD).

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons direcionado que interage com a amostra, resultando em imagens de alta resolução. A partir dessas imagens é possível obter informações detalhadas sobre a morfologia e a estrutura superficial dos materiais em escala microscópica [17].

Um microscópio eletrônico de varredura modelo Phenon Pure (Thermo Fisher Scientific, Massachussetts, EUA) foi usado para obter as imagens microscópicas das amostras obtidas no presente estudo. O instrumento operou com ampliação fixa de 20x, faixa de ampliação óptica entre 70 e 30.000x, resolução $\leq 30\text{nm}$, zoom digital máximo de 12x e tensão de aceleração de 5 kV. As imagens foram capturadas com ampliação máxima de 10.000x.

4.3.7 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para a determinação do arranjo dos átomos em um sólido cristalino. Quando feixes de raios X incidem sobre materiais cujo espaçamento interatômico é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda = 0,01 - 0,1 \text{ nm}$), ocorre o fenômeno chamado difração de raios X. A estrutura cristalina de um material faz com que um feixe de raios X incidente sofra difrações em direções específicas e a partir da radiação difratada é possível obter informações sobre a forma como os átomos estão arranjados no cristal, isto é, a simetria e distâncias interatômicas que determinam a cela unitária [17].

Um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser (Bruker, Massachusetts, EUA) foi utilizado para avaliar a estrutura dos materiais adsorventes. As medidas foram realizadas usando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$) sob tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. A faixa 2θ variou entre 10° e 80° com velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

4.4 Capacidade de adsorção dos materiais produzidos

Soluções estoque de Cd(II) , Cu(II) e Ni(II) a 3000 mg L^{-1} foram preparadas a partir de nitrato de cádmio tetrahidratado ($\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%), nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99%) e nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), todos provenientes da Sigma-Aldrich (San Luis, Missouri, EUA). Uma solução multielementar 30 mg L^{-1} foi preparada a partir da diluição das soluções estoque de cada metal para uso nos ensaios de adsorção.

Nos experimentos de adsorção, massas apropriadas, determinadas em um estudo de massa prévio, foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos Falcon de 50 mL, em seguida, adicionou-se 25 mL da solução multielementar de Cd(II) , Cu(II) e Ni(II) com concentração de 30 mg L^{-1} e o pH da solução multielementar foi medido em um pHmetro portátil, sendo o valor de pH de 5,4. Todos os tubos foram submetidos a agitação orbital a temperatura ambiente. A capacidade de adsorção dos materiais, q_e (mg do adsorvato / g do adsorvente) foi determinada usando-se a Equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) são a concentração inicial e final da solução multielementar, respectivamente; m (g) é a quantidade do adsorvente e V (L) é o volume da solução.

A capacidade de remoção também pode ser expressa em termos de porcentagem, conforme a equação:

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100$$

4.4.1 Determinação dos parâmetros experimentais

4.4.1.1 Estudo de massa

Para avaliar o efeito da massa do adsorvente na capacidade de adsorção, foram analisadas as seguintes massas: 0,15, 0,2 e 0,3 g. As massas foram pesadas numa balança analítica diretamente em tubos Falcon de 50 mL e em seguida adicionou-se 25 mL da solução multielementar com concentração 30 mg L^{-1} (todo procedimento foi feito em triplicata). Em seguida, os tubos foram submetidos a agitação orbital e a solução ficou em contato com os adsorventes por 2 horas a temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Após esse tempo, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante foi levado para leitura em um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (F AAS) modelo PinAAcle 500 (Perkin Elmer, Norwalk, EUA), para determinação da concentração dos metais na solução. As medidas foram realizadas nas seguintes condições: vazão de acetileno ($2,0 \text{ L min}^{-1}$), vazão de ar ($13,5 \text{ L min}^{-1}$), taxa de aspiração da amostra (7 mL min^{-1}) e largura da fenda ($0,5 \text{ nm}$). Os comprimentos de onda utilizados foram 228,8 nm, 324,8 nm e 231,1 nm para Cd, Cu e Ni, respectivamente.

Foram realizadas curvas analíticas para determinação das concentrações finais dos metais após o processo de adsorção. Para tanto, foram preparadas soluções com concentrações variando de 0,05 a 0,8 mg L^{-1} para cádmio e 0,25 a 3 mg L^{-1} para cobre e níquel.

4.4.1.1 Cinética de adsorção

Após a otimização da massa, foi investigado o tempo necessário para o sistema adsorvente/adsorvato atingir o equilíbrio de adsorção. A partir da massa que promoveu a obtenção dos melhores resultados de adsorção na etapa anterior, foram feitos os ensaios variando o tempo de contato dos adsorventes com a solução multielementar.

As massas dos adsorventes foram pesadas em balança analítica diretamente em tubos Falcon de 50 mL. Em seguida, adicionou-se 25 mL da solução com concentração de 30 mg L^{-1} aos respectivos tubos. As soluções foram mantidas sob agitação a temperatura ambiente em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos (todo o procedimento foi feito em triplicata). Após cada

intervalo de tempo, as soluções foram centrifugadas e a concentração dos metais no sobrenadante foram quantificadas por FAAS.

Os resultados do estudo cinético foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudoprimeira ordem e Pseudossegunda ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química

A Tabela 6 apresenta a composição química do biossorvente obtido a partir da palha de café (BPC).

Tabela 6. Composição química do BPC.

Parâmetros	(%)* $\pm$ DP
Umidade	5,65 $\pm$ 0,19
Cinzas	7,25 $\pm$ 0,04
Proteína	6,90 $\pm$ 0,79
Lipídeos	0,72 $\pm$ 0,02
Celulose	16,92 $\pm$ 0,57
Lignina	12,15 $\pm$ 0,25
Hemicelulose	11,39 $\pm$ 0,63

*Valores expressos em médias $\pm$ desvio-padrão.

Fonte: Própria autora.

Notou-se elevado teor de compostos lignocelulósicos (celulose, lignina e hemicelulose) na composição química do BPC, perfazendo um total de 40,46%. Tais compostos, juntamente com as frações de proteínas e lipídeos, disponibilizam diversos grupos funcionais que irão desempenhar um papel essencial no processo de adsorção.

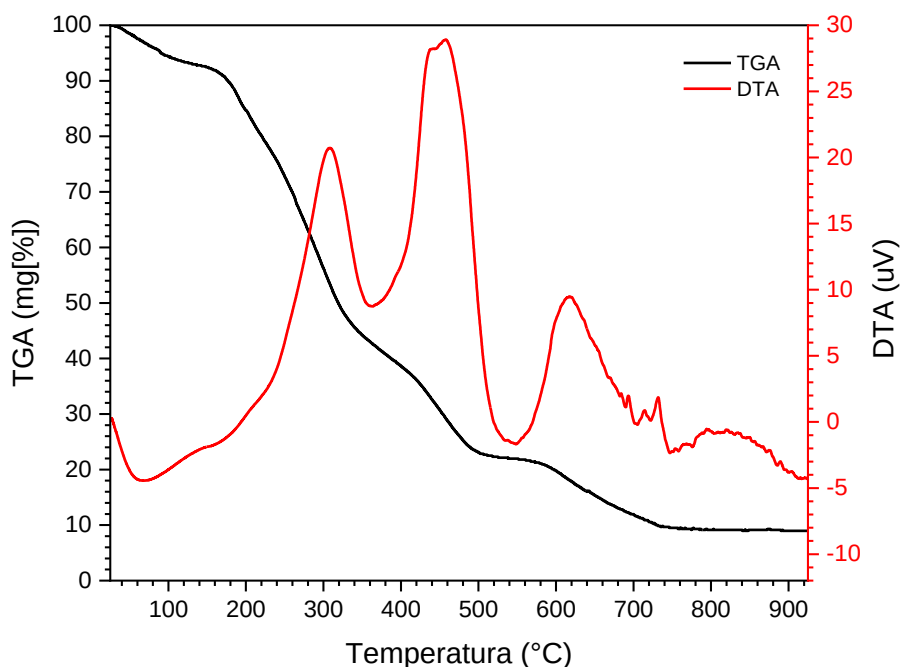
O teor de cinzas (7,25%) pode estar relacionado com a presença de minerais na amostra, por exemplo, cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro e sódio.

O baixo teor de umidade do BPC, cerca de 5,65%, pode favorecer o processo de adsorção, uma vez que a presença de umidade pode ocupar os sítios ativos da superfície do material adsorvente, reduzindo a sua capacidade de adsorção. O baixo teor de umidade também favorece a obtenção de carvões com maior porcentagem de rendimento. Diante disso, pode-se inferir que o BPC se constitui em uma matéria-prima promissora para a síntese de carvões.

5.2 Análise Térmica (TGA/DTA)

Os resultados obtidos a partir dos experimentos de análise térmica (TGA/DTA) do BPC está ilustrado na Figura 9.

Figura 9. Gráfico da análise térmica (TGA/DTA) do BPC.



Fonte: Própria autora.

A partir do gráfico TGA/DTA foi possível observar quatro eventos térmicos acompanhados por perdas de massa. A primeira perda de massa ocorreu entre 30°C e 100°C, esse processo pode estar relacionado com a evaporação de água presente no material e foi evidenciado na curva de DTA por um pico endotérmico em torno de 60°C. A segunda perda de massa, faixa de temperatura de 180°C a 320°C, pode ser atribuída a decomposição de biomoléculas (açúcares, proteínas e lipídios). Esse evento foi caracterizado por um pico exotérmico em torno de 300°C na curva DTA.

As perdas de massa subsequentes ocorreram entre 350°C e 720°C e podem estar associadas a degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina, resultando na formação da estrutura carbonácea. Esses eventos foram evidenciados por um pico exotérmico intenso em torno de 460°C e por um pico exotérmico menos intenso em torno de 620°C.

Verificou-se que a decomposição dos constituintes presentes no BPC ocorreu até a temperatura de 720°C, resultando em uma perda de massa de aproximadamente

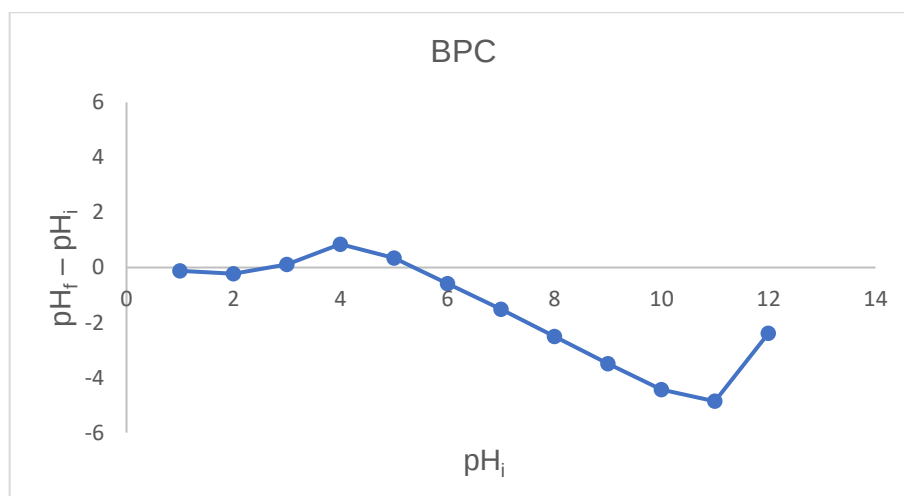
90% do material. Em temperaturas acima de 720°C, não foram observadas variações de massa, o que sugere a estabilidade térmica da estrutura carbonácea formada.

5.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

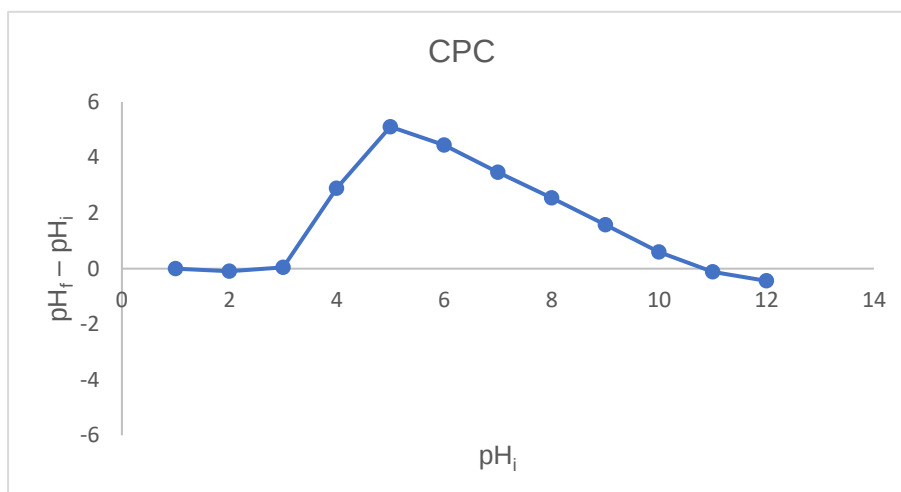
As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os resultados para o PCZ dos materiais BPC, CPC e CAPC, respectivamente. Os gráficos foram plotados considerando a relação entre a diferença de pH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) e o pH inicial das soluções usadas para determinar o Ponto de Carga Zero (PCZ).

Foi possível observar, para os três adsorventes, que as cargas superficiais líquidas se anularam em mais de um valor de pH indicando que tais materiais podem apresentar pontos isoelétricos em diferentes condições de pH. Verificou-se que o BPC apresentou PCZ em pH 2,5 e 5,5, enquanto para o CPC esse parâmetro foi identificado em pH 1-3 e 10,5 e por fim para o CAPC foi em pH 1-3 e 6,9.

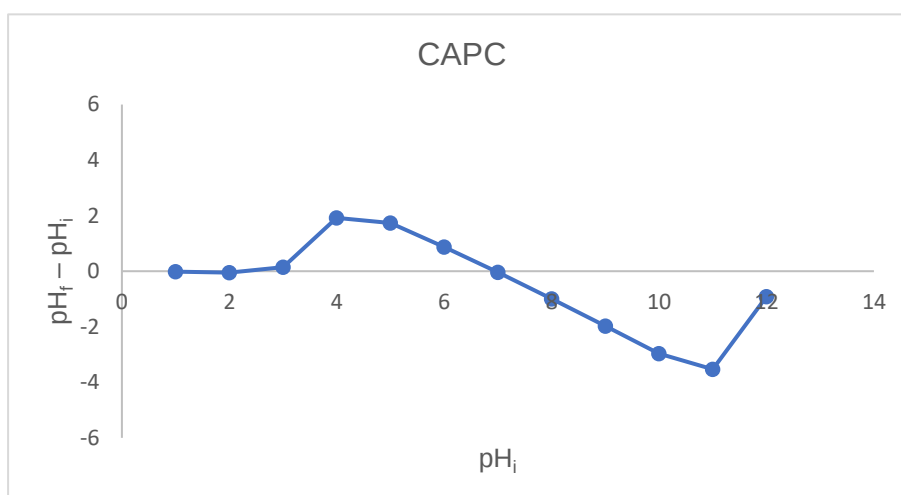
Figura 10. PCZ do BPC.



Fonte: Própria autora.

Figura 11. PCZ do CPC.

Fonte: Própria autora.

Figura 12. PCZ do CAPC.

Fonte: Própria autora.

Em soluções com pH inferior ao PCZ, a superfície do material adsorvente apresenta uma maior quantidade de cargas positivas, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. Em soluções com pH superior ao PCZ, a superfície do material adsorvente apresenta uma maior quantidade de cargas negativas, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Dessa forma, o PCZ dos materiais adsorventes indica a faixa de pH no qual o processo de adsorção pode ter uma maior eficiência, dependendo das espécies de interesse.

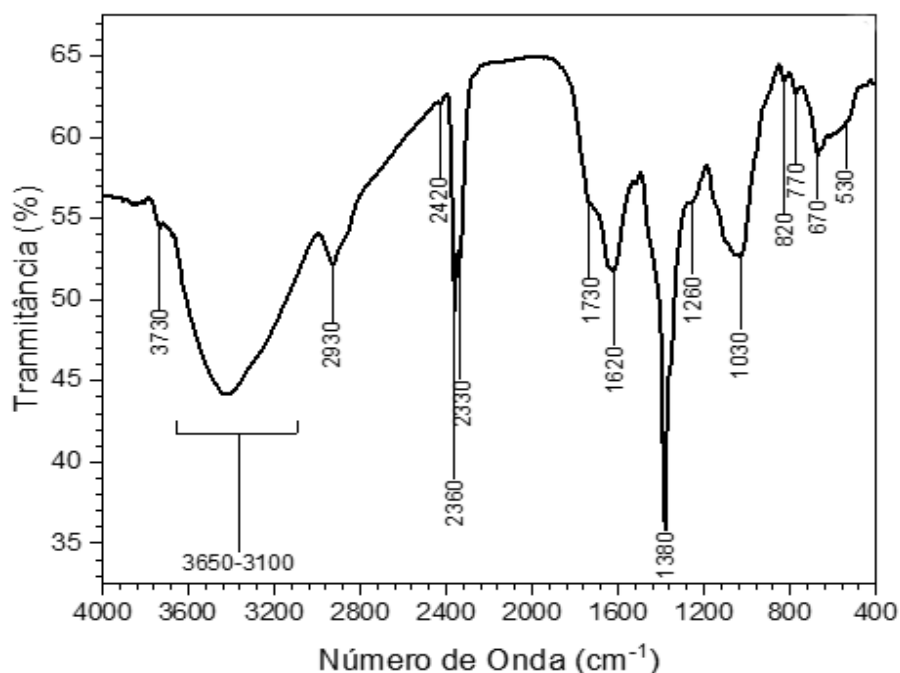
Diante disso, a adsorção dos cátions $Cd(II)$, $Cu(II)$ e $Ni(II)$ será mais eficiente quando o pH da solução for superior ao PCZ dos materiais adsorventes, pois a

superfície estará carregada negativamente, favorecendo a interação eletrostática entre os cátions metálicos e a superfície dos materiais.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 13 apresenta o espectro do BPC na região do infravermelho.

Figura 13. FTIR do BPC.



Fonte: Própria autora.

O espectro do BPC apresentou uma banda intensa em 3650-3100 cm^{-1} , que pode ser atribuída aos estiramentos da ligação O-H das funções álcool, fenol ou ácido carboxílico, bem como aos estiramentos O-H da estrutura da celulose ou estiramentos N-H associados a presença de grupos amino, tendo em vista a presença de proteínas na composição química da biomassa.

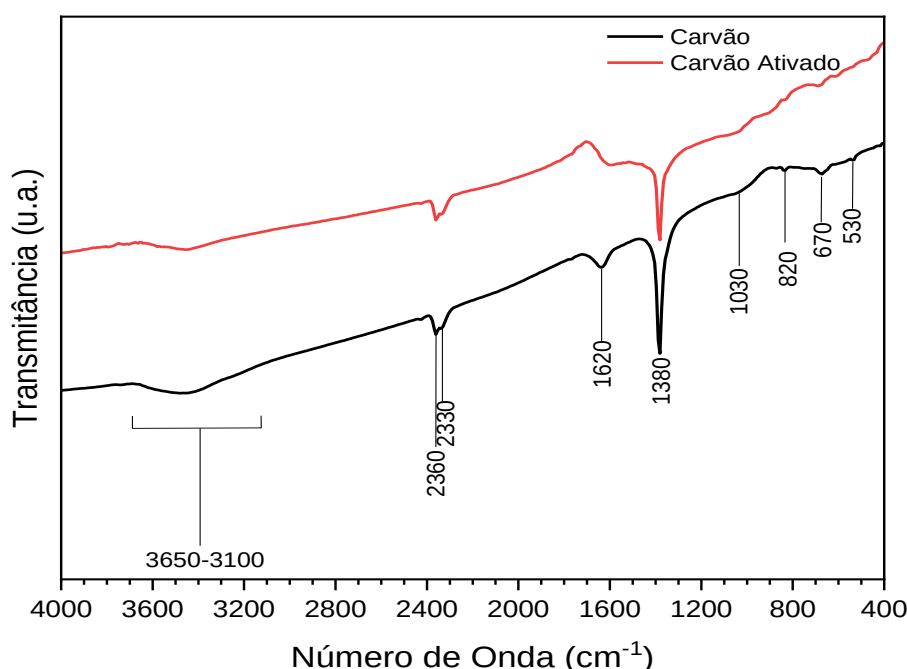
As bandas entre 2930-2300 cm^{-1} são características de estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H do grupo CH_2 . O sinal que aparece em 1730 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento da ligação C=O em aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres. A banda em 1620 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=C de compostos aromáticos. O pico em 1380 cm^{-1} pode ser atribuído a deformação angular da ligação O-H ou estiramento das ligações C-H.

A banda em 1030 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações da ligação C-O de grupos éster, fenóis, álcool ou carboxila, bem como os estiramentos da ligação C-O-C dos compostos lignocelulósicos. As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são geralmente associadas a deformação angular fora do plano de ligações C-H de alcenos e compostos derivados do benzeno.

De acordo com o espectro do BPC pode-se sugerir que o material apresenta diversos grupos funcionais como ésteres, éteres, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis e ácidos carboxílicos, característicos dos materiais lignocelulósicos.

A Figura 14 ilustra os espectros do carvão (CPC) e do carvão ativado (CAPC), obtidos a partir da palha de café.

Figura 14. FTIR do CPC e CAPC.



Fonte: Própria autora.

Os espectros FTIR do CPC e CAPC exibiram modos vibracionais semelhantes. Esse comportamento sugere que a impregnação com ZnCl_2 no CAPC não causou alterações nos grupos funcionais presentes na superfície do material. Notou-se uma banda na faixa de $3650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ associada ao estiramento das ligações O-H em grupos hidroxila e carboxila. Além disso, a presença da banda em 1620 cm^{-1} está relacionada a ligações duplas C=C em anéis aromáticos, enquanto a banda em 1380 cm^{-1} está associada a deformações angulares de ligações O-H ou C-H.

Comparando os espectros dos carvões com o espectro do BPC, observou-se uma redução nas intensidades vibracionais e até mesmo o desaparecimento de determinadas bandas, principalmente das bandas associadas a grupos funcionais oxigenados como carbonila (C=O) e éter (C-O-C). Essas mudanças são atribuídas a decomposição das fibras presentes no BPC e a formação de uma estrutura carbonácea estável, que desenvolvem uma proporção maior de compostos cíclicos, simplificando o espectro de FTIR dos carvões em comparação com o BPC. As modificações dos grupos funcionais podem influenciar as propriedades dos materiais produzidos e consequentemente sua capacidade de adsorção.

5.5 Análise elementar (CHNS)

A Tabela 7 apresenta o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nos materiais adsorventes.

Tabela 7. Análise elementar dos materiais adsorventes.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
BPC	42,5	5,6	1,7	4,4
CPC	66,3	2,3	2,4	-
CAPC	42,8	1,7	3,7	-

Fonte: Própria autora.

O BPC apresentou um teor de carbono de 42,5%, uma característica típica de materiais lignocelulósicos. Além disso, esse teor de carbono indica que o BPC pode ser um excelente precursor de carvões. O teor de carbono do CPC é consideravelmente superior ao do BPC, 66,3% e 42,5%, respectivamente. O aumento no teor de carbono se deve a aromatização do material durante o processo de carbonização. Comparando os resultados obtidos para os carvões, observa-se que houve uma diminuição inesperada do teor de carbono para o CAPC, sugerindo uma possível presença de cloreto de zinco residual.

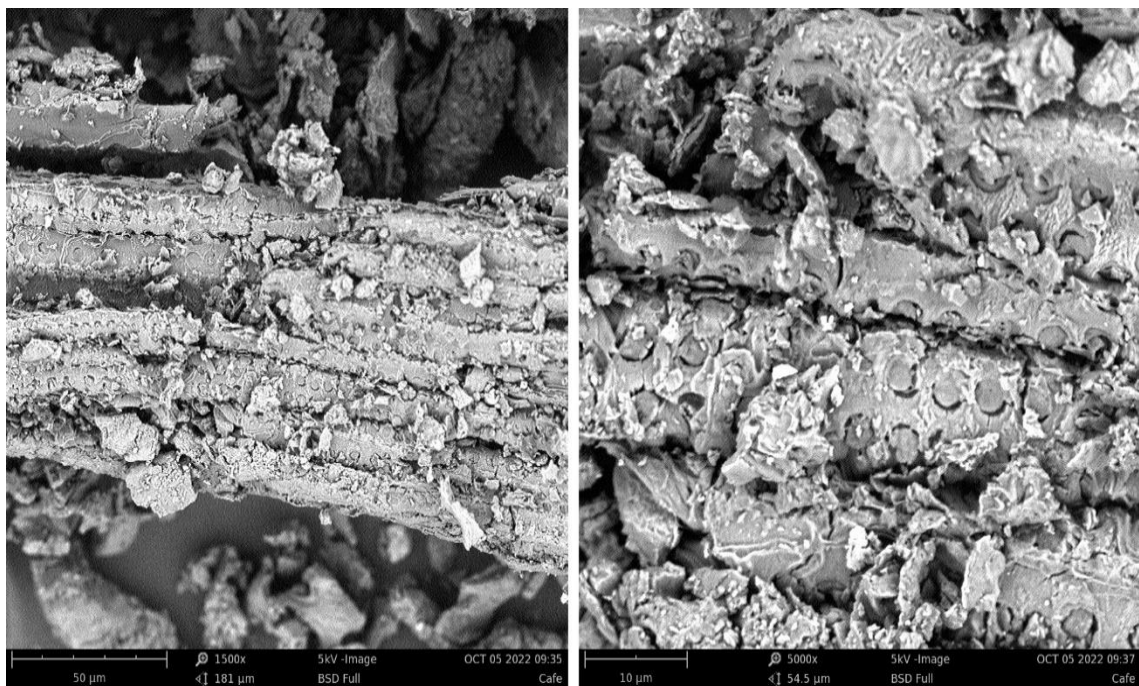
A redução do teor de hidrogênio observado nos carvões pode ser atribuída a eliminação dos átomos de hidrogênio na forma de vapor de água e outros compostos voláteis durante o processo de carbonização. A ausência de enxofre nos carvões pode ser explicada pela volatilização desse elemento na forma de SO₂ durante a

carbonização do material. O aumento no teor de nitrogênio pode ser relacionado com a redução do teor de outros elementos.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

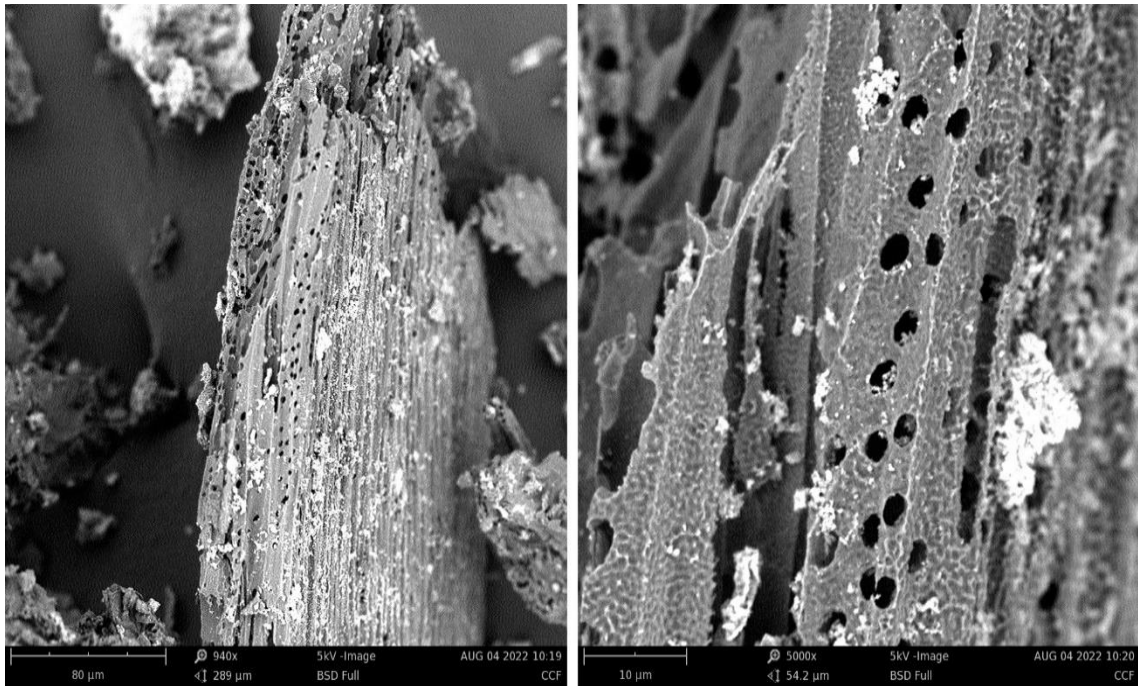
As Figuras 15, 16 e 17 correspondem às imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o BPC, CPC e CAPC, respectivamente.

Figura 15. Imagens do BPC com ampliação de 1500x e 5000x.



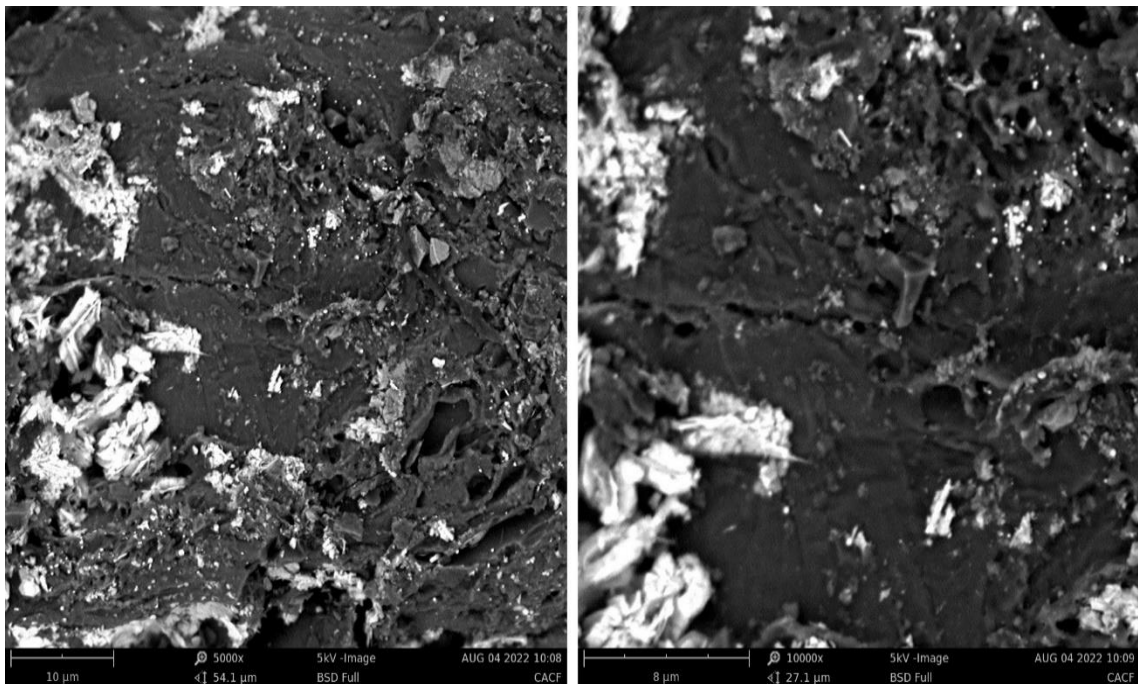
Fonte: Própria autora.

Figura 16. Imagens do CPC com ampliação de 940x e 5000x.



Fonte: Própria autora.

Figura 17. Imagens do CAPC com ampliação de 5000x e 10000x.



Fonte: Própria autora.

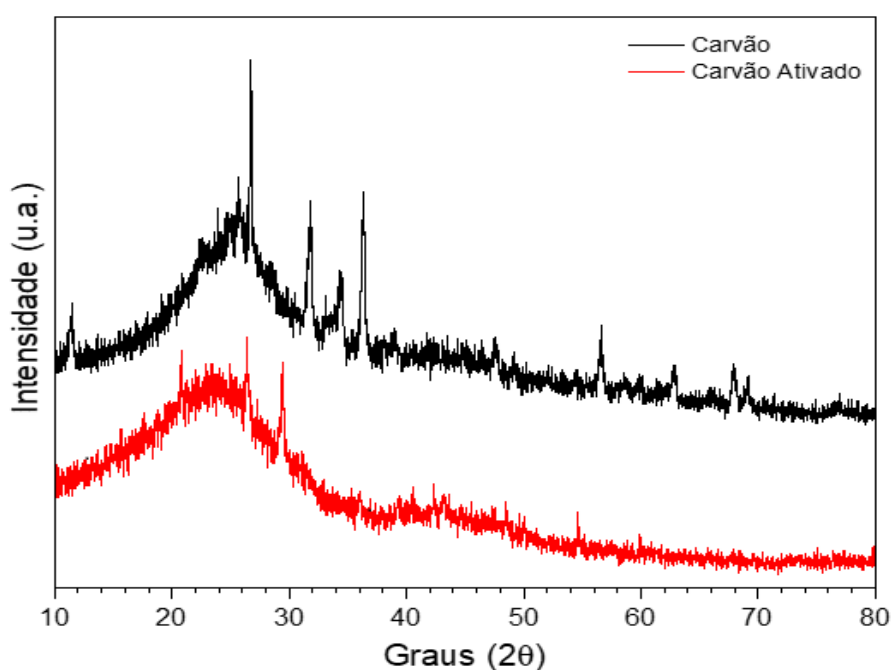
As imagens evidenciaram morfologias distintas entre os materiais e notou-se superfícies irregulares, porosas e heterogêneas. O BPC apresentou uma morfologia fibrosa alongada com uma superfície irregular. Já o CPC evidenciou uma estrutura gráfica com superfície heterogênea, poros bem definidos e distribuídos de forma

variada. A estrutura porosa foi formada após a decomposição do material orgânico no processo de carbonização. Verificou-se que o processo de ativação levou à formação de um sólido com superfície rugosa e mais escura, bem como notou-se cavidades de diferentes tamanhos, resultantes da ação desidratante do agente ativante. Além disso, observou-se aglomerados acinzentados, depositados em algumas regiões da superfície do CAPC, que podem ser atribuídos à formação de espécies a partir de resíduos do ZnCl_2 . A condutividade elétrica dessas espécies pode ter causado interferência no feixe de elétrons, comprometendo resolução do equipamento e consequentemente, a visualização da estrutura microporosa do CAPC.

5.7 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 18 apresenta os difratogramas obtidos para o CPC e o CAPC.

Figura 18. Difratogramas do CPC e CAPC.



Fonte: Própria autora.

Os difratogramas dos carvões evidenciaram padrão de difração típicos para esses materiais. A presença de dois halos, um mais intenso em torno de $2\theta \cong 24^\circ$ e outro de menor intensidade em 2θ próximo a 44° , revelou uma estrutura amorfa com planos gráfiticos desordenados, característicos de carvões. Os halos amorfos observados correspondem às reflexões dos planos (002) e (100) do grafite

microcristalino. Notou-se ainda, nas duas amostras, reflexões que podem ser atribuídas à formação de alguns compostos cristalinos, durante a etapa de carbonização, dos minerais presentes na palha do café. No caso específico da amostra CAPC, verificou-se uma diminuição dessas reflexões indicando que o agente ativante removeu parte dos compostos inorgânicos, presentes na biomassa, durante o tratamento térmico.

5.8 Avaliação da capacidade de adsorção

5.8.1 Estudo de massa dos adsorventes

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam os efeitos da massa dos adsorventes no percentual de remoção (% Remoção) e na capacidade adsortiva (q_e mg.g⁻¹) dos íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Ni (II). Os Gráficos para esse estudo podem ser visualizados no Anexo 1.

Tabela 8. Efeito da massa do BPC na remoção dos íons metálicos.

Massa (g)	% Remoção			q_e (mg g ⁻¹)		
	Cd	Cu	Ni	Cd	Cu	Ni
0,15	63,1	87,7	64,2	3,16	4,39	3,21
0,2	65,5	89,0	66,0	2,46	3,34	2,48
0,3	67,0	91,4	59,9	1,68	2,29	1,50

Fonte: Própria autora.

Tabela 9. Efeito da massa do CPC na remoção de íons metálicos.

Massa (g)	% Remoção			q_e (mg g ⁻¹)		
	Cd	Cu	Ni	Cd	Cu	Ni
0,15	98,8	98,8	98,7	4,94	4,94	4,94
0,2	99,0	98,9	99,0	3,71	3,71	3,71
0,3	99,0	99,1	99,0	2,48	2,48	2,47

Fonte: Própria autora.

Tabela 10. Efeito da massa do CAPC na remoção dos íons metálicos.

Massa (g)	% Remoção			q_e (mg g ⁻¹)		
	Cd	Cu	Ni	Cd	Cu	Ni
0,15	83,0	81,1	83,1	4,15	4,06	4,15
0,2	94,5	94,1	94,4	3,55	3,53	3,54
0,3	97,8	97,8	97,9	2,45	2,45	2,45

Fonte: Própria autora.

Avaliando o percentual de remoção, considerando o material BPC, verificou-se que o aumento da massa de 0,2 g para 0,3 g resultou em um ligeiro aumento na capacidade de remoção para o Cu(II) de 89% para 91,4% e para o Cd(II) de 66% para 67%. No entanto, notou-se redução na capacidade de remoção para o Ni(II).

Considerando os resultados do CPC, observou-se que a capacidade de remoção não variou, permanecendo constante em 99% para os três íons metálicos.

Já para o CAPC, o aumento da massa de 0,15 g para 0,2 g incrementou em torno de 13% a capacidade de remoção dos três íons metálicos, mas a utilização de 0,3 g promoveu apenas discreto incremento de 3,7%.

Por outro lado, notou-se que a capacidade de adsorção q_e (mg.g⁻¹) diminuiu com o aumento da massa dos adsorventes. Provavelmente, mesmo que o aumento da quantidade dos adsorventes tenha elevado o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção dos íons metálicos, os sítios ativos dos adsorventes não ficaram saturados, pois a concentração dos íons permaneceu constante e, com isso, o número de íons adsorvidos por unidade de massa diminuiu.

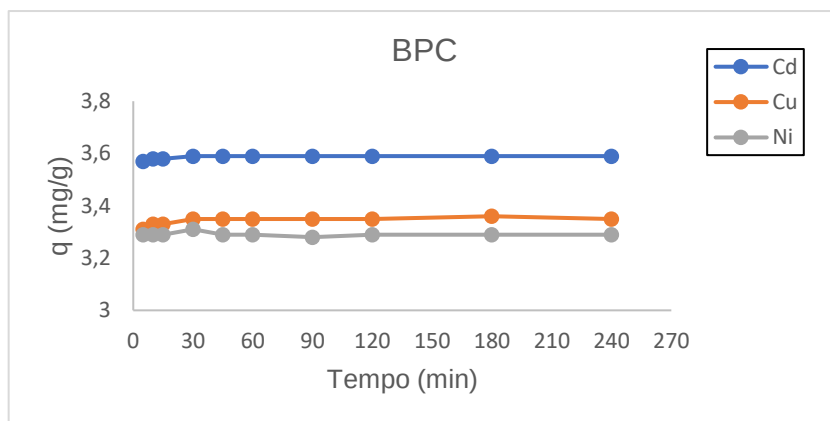
Diante do exposto, selecionou-se a massa de 0,2 g para o estudo cinético, considerando que essa massa foi a mais eficiente para remoção simultânea dos íons metálicos nos três materiais adsorventes.

5.8.2 Estudo cinético

O estudo cinético de adsorção foi realizado utilizando a massa de 0,2 g e o pH não foi ajustado de modo que a suspensão (adsorvente/adsorvato) manteve uma

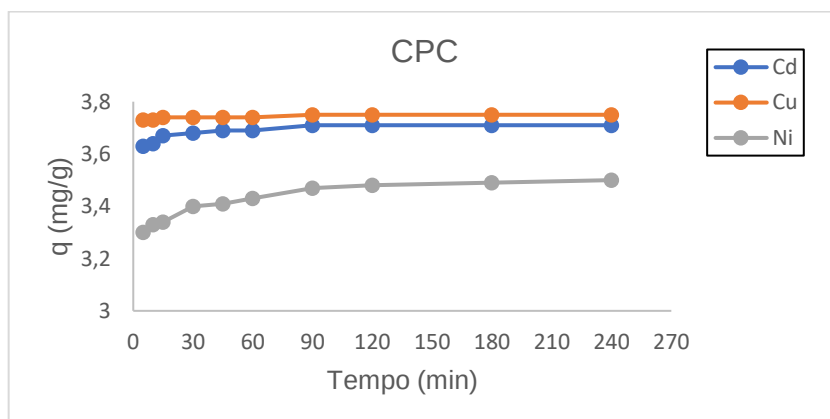
condição próxima do sistema real. A cinética do processo de adsorção foi obtida através da concentração final mínima em função dos tempos de contato. Nas Figuras 19, 20 e 21 estão apresentados os resultados obtidos da cinética de adsorção utilizando os materiais adsorventes.

Figura 19. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorptiva do BPC.



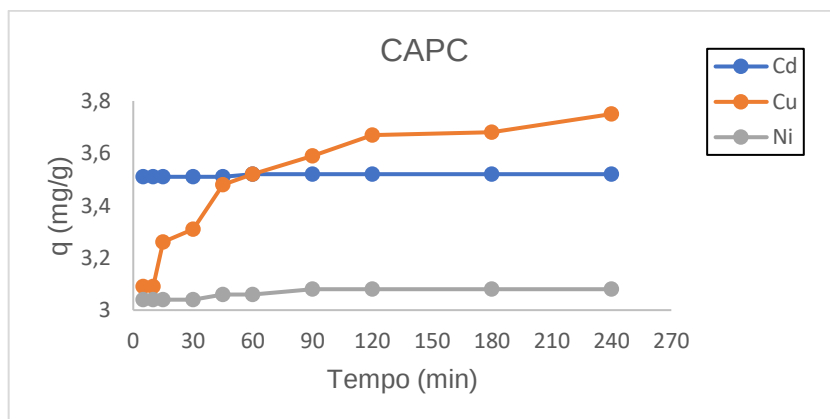
Fonte: Própria autora.

Figura 20. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorptiva do CPC.



Fonte: Própria autora.

Figura 21. Efeito do tempo de contato na capacidade adsorptiva do CAPC.



Fonte: Própria autora.

De acordo com os resultados do estudo cinético, verificou-se que, de uma maneira geral, os três adsorventes apresentaram elevada afinidade de adsorção pelos íons metálicos avaliados. Notou-se que a adsorção foi rápida desde os primeiros minutos para os três adsorventes e os sistemas entraram em equilíbrio em torno de 15 minutos, com exceção do CAPC para o íon Cu (II). No estágio inicial, primeiros 5 minutos, notou-se que a quantidade adsorvida para o BPC foi de 3,57, 3,31 e 3,29 mg g⁻¹ e um total de remoção de 95%, 87,7% e 88,3%, respectivamente, para os íons Cd (II), Cu (II) e Ni (II). Para o CPC, a quantidade adsorvida foi de 3,63, 3,73 e 3,3 mg g⁻¹ e um total de remoção de 97%, 99% e 88%, respectivamente, para os íons Cd (II), Cu (II) e Ni (II). Já para o CAPC, a quantidade adsorvida foi de 3,51, 3,09 e 3,04 mg g⁻¹ e um total de remoção de 94%, 83% e 81%, respectivamente, para os íons Cd (II), Cu (II) e Ni (II). Esses resultados ficaram mais bem visualizados a partir da Tabela 11.

Tabela 11. Resultados da cinética de adsorção nos primeiros 5 minutos de contato.

Adsorvente	Íons metálicos	q_e (mg g⁻¹)	Remoção (%)
BPC	Cd (II)	3,57 ± 0,0003	95,00 ± 0,0086
	Cu (II)	3,31 ± 0,0032	87,70 ± 0,0842
	Ni (II)	3,29 ± 0,0082	88,30 ± 0,2184
CPC	Cd (II)	3,63 ± 0,0073	97,00 ± 0,1945
	Cu (II)	3,73 ± 0,0016	99,00 ± 0,0421
	Ni (II)	3,30 ± 0,0074	88,00 ± 0,1966
CAPC	Cd (II)	3,51 ± 0,0002	94,00 ± 0,0043
	Cu (II)	3,09 ± 0,0079	83,00 ± 0,2105
	Ni (II)	3,04 ± 0,0082	81,00 ± 0,2184

*Valores expressos em médias ± desvio-padrão.

Fonte: Própria autora.

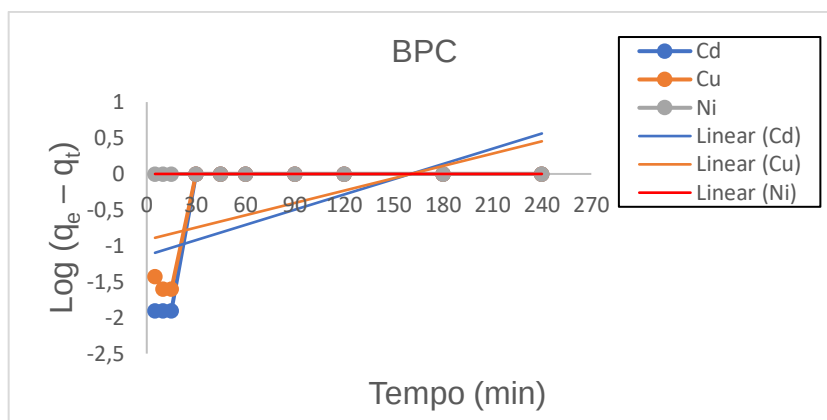
Esse comportamento sugere que existia maior número de sítios disponíveis na superfície dos adsorventes (as posições onde ocorre as interações adsorbato/adsorvente) e que foram rapidamente ocupados pelos íons metálicos. Este efeito pode ser atribuído a rápida utilização dos sítios de adsorção mais prontamente disponíveis na superfície dos adsorventes.

Importante destacar que os ensaios de adsorção foram conduzidos sem correção do pH da solução multielementar (pH 5,4). Ao final do estudo cinético, os

sistemas contendo os adsorventes BPC, CPC e CACP apresentaram pH 4,7; 7,4 e 6,5 respectivamente.

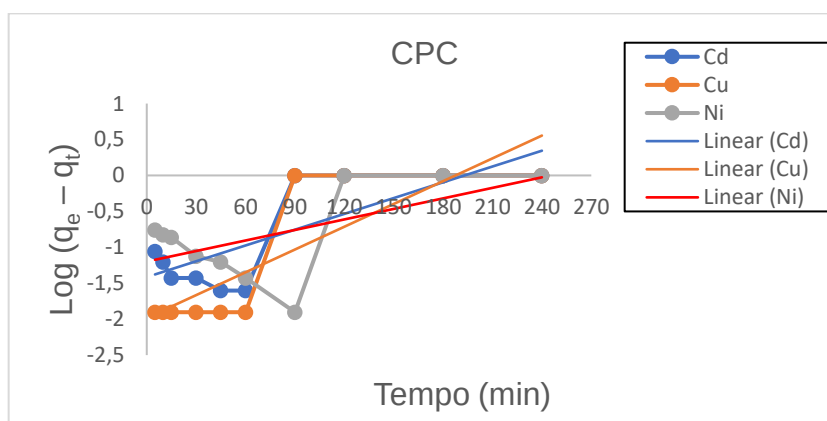
Considerando os resultados do PCZ foi possível verificar que os três materiais exibiram duas regiões em que as cargas superficiais eram nulas. Notou-se que os pHs da solução multielementar, bem como os pHs finais após o estudo cinético, estavam acima dos valores dos PCZs observados para a primeira região de pontos isoelétricos, indicando a predominância de cargas negativas superficiais, favorecendo, dessa forma, a atração eletrostática dos íons metálicos estudados. Para investigar o mecanismo de adsorção dos sistemas estudados, os modelos de pseudo-primeira ordem (Figuras 22,23 e 24) e pseudo-segunda ordem (Figuras 25,26 e 27) foram aplicados.

Figura 22. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do BPC.



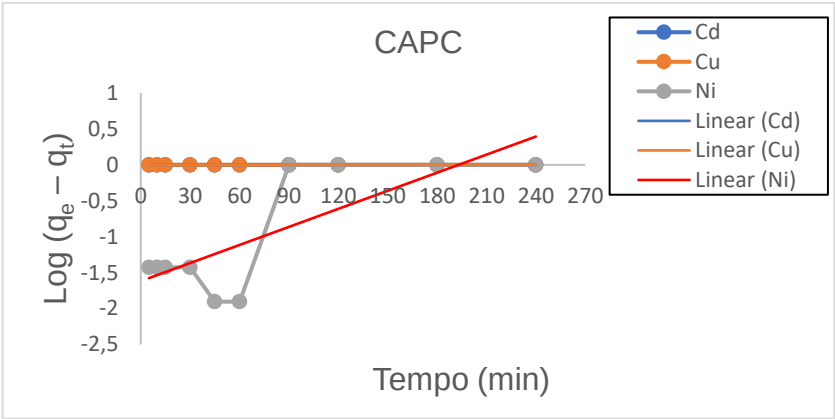
Fonte: Própria autora.

Figura 23. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do CPC.



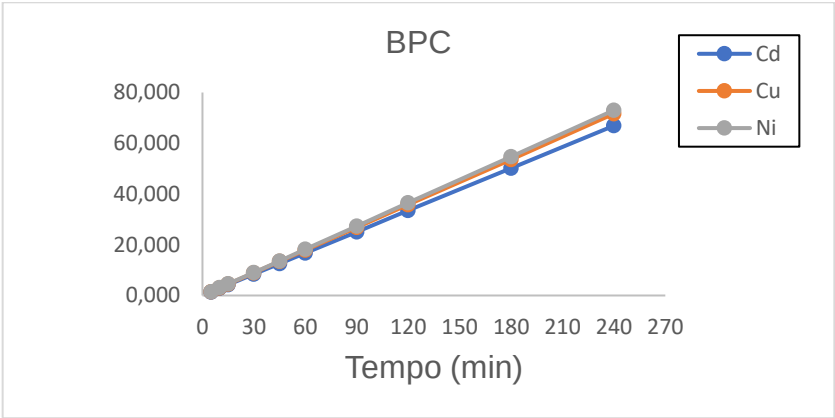
Fonte: Própria autora.

Figura 24. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado ao estudo cinético do CAPC.



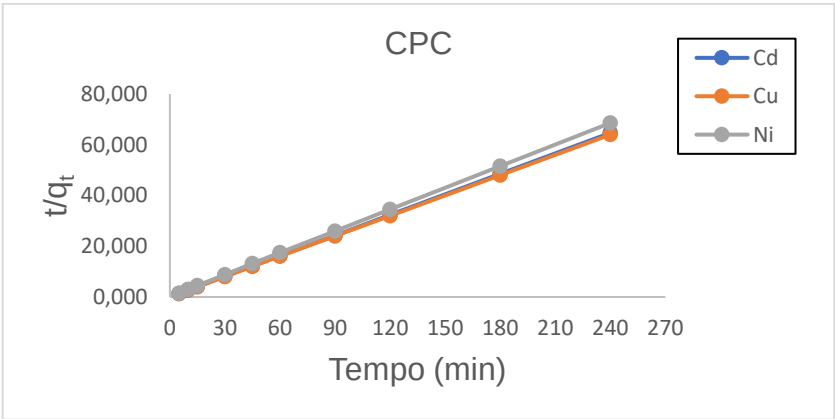
Fonte: Própria autora.

Figura 25. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do BPC.

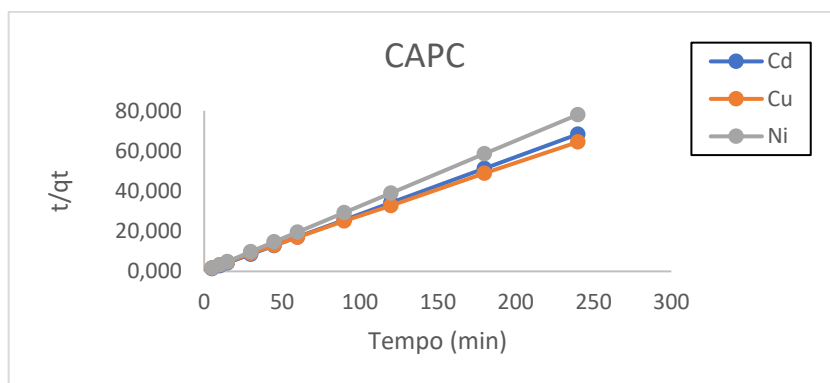


Fonte: Própria autora.

Figura 26. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do CPC.



Fonte: Própria autora.

Figura 27. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado ao estudo cinético do CAPC.

Fonte: Própria autora.

Os parâmetros para os dois modelos estão descritos na Tabela 12. Verificou-se que os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme os valores de correlação R^2 que variaram entre 0,999 e 1 para a adsorção dos três íons metálicos, utilizando os adsorventes produzidos. Esses resultados sugerem que o mecanismo de quimissorção, além da adsorção física, seja o mais atuante no sistema, envolvendo forças de atração devido a troca ou o compartilhamento de elétrons entre os cátions e os grupos funcionais presentes nas superfícies dos sólidos.

Tabela 12. Parâmetros cinéticos encontrados para o processo de adsorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Ni (II) nos materiais BPC, CPC e CAPC usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM						
Íons metálicos	BPC		CPC		CAPC	
	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2	K_1 (min ⁻¹)	R^2
Cd	0,0071	0,3685	0,0073	0,6218	0	N/A
Cu	0,0057	0,365	0,0106	0,7221	0	N/A
Ni	0	N/A	0,0049	0,3522	0,0084	0,6227
PSEUDO-SEGUNDA ORDEM						
Íons metálicos	BPC		CPC		CAPC	
	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2	K_2 (g/mg min ⁻¹)	R^2
Cd	0,2787	1	0,2691	1	0,2847	1
Cu	0,2981	0,999	0,2666	1	0,2665	0,999
Ni	0,3043	1	0,2852	0,999	0,3249	1

Fonte: Própria autora.

Resultados semelhantes aos encontrados neste estudo foram observados por Quyen et al. (2021), ao utilizarem carvão ativado com NaOH e carvão não ativado, ambos derivados de resíduos de café, para a remoção dos íons de Pb (II) e Cd (II). O equilíbrio do sistema foi alcançado em 20 minutos, com remoção de 81,5% para Cd (II) e 89,6% para Pb (II). Os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem [93].

Alhogbi (2017), utilizou casca de café como um adsorvente de baixo custo para a adsorção dos íons Pb (II). O equilíbrio de adsorção foi atingido após 60 minutos, com uma taxa de remoção de 98%. Os dados cinéticos foram bem ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem [92].

Rodriguez et al. (2018) empregaram carvões ativados preparados a partir de borra de café (SAC) e da casca de café (HAC) para a adsorção de íons Ni (II). A cinética de adsorção foi mais bem descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem e o carvão ativado da casca de café (HAC) demonstrou uma eficiência de remoção superior a 94%, superando o carvão ativado da borra de café (SAC) [91].

Os estudos encontrados na literatura, que utilizaram adsorventes provenientes de resíduos de café para adsorção de íons metálicos em sistema monoelementar, demonstraram resultados comparáveis aos obtidos neste estudo. Assim, evidencia-se que essa biomassa pode ser uma opção viável como adsorvente de baixo custo para a remoção simultânea de íons metálicos em soluções aquosas.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo foram desenvolvidos materiais adsorventes de baixo custo utilizando palha de café, os quais foram aplicados na remoção simultânea dos íons metálicos Cd(II), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa multielementar. O método empregado neste estudo foi simples, rápido e eficaz para a preparação dos materiais adsorventes e para remoção dos íons metálicos.

Os resultados das caracterizações demonstraram que a carbonização e ativação promoveram modificações nas propriedades estruturais e morfológicas dos materiais, mas não foram observadas importantes alterações nos processos de adsorção.

Os materiais adsorventes apresentaram bons desempenhos, com eficiência que variou entre 94 e 97% de remoção do Cd(II), 83 a 99% de remoção do Cu (II) e 81 a 88% de remoção do Ni (II). O sistema estudado foi modelado cineticamente através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo mais bem ajustado ao modelo de pseudo-segunda ordem. Esse resultado sugere que a quimissorção foi o principal mecanismo que atuou no sistema.

Com base nos resultados obtidos neste estudo, é possível afirmar que o carvão apenas carbonizado (CPC) surge como a escolha mais promissora e viável para aplicação no processo de adsorção, destacando-se pela sua eficiência e simplicidade do processo de produção, uma vez que não requer etapas adicionais como ativação, ao contrário do carvão ativado (CAPC), como também reduz o consumo de reagentes e o gasto energético, conferindo ao CPC uma vantagem significativa em termos de viabilidade econômica e ambiental. Quanto ao biossorvente, sua estrutura desprovida de porosidade e a tendência de adsorver em menor escala representam limitações substanciais para sua aplicação no processo de adsorção, além da incapacidade de reutilização eficiente, devido a saturação precoce do material.

Dessa forma, considerando a abundância da palha de café, bem como a eficiência dos materiais produzidos no processo de adsorção estudado, pode-se sugerir que esses materiais podem vir a se constituir em alternativas de baixo custo para remoção de íons de metais potencialmente tóxicos em meio aquoso, contribuindo tanto para o aproveitamento de resíduos quanto para a descontaminação de águas residuárias.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Otimizar as variáveis que podem influenciar o processo de adsorção como pH e concentração das espécies metálicas.

Investigar a influência das propriedades texturais no processo de adsorção.

Estudar a adsorção dos íons Cd(II) , Cu(II) e Ni(II) em soluções monoelementares para avaliar o efeito da competição dos íons metálicos no processo de adsorção e comparar com os resultados obtidos neste estudo em solução multielementar. Além de realizar estudos de adsorção com outros íons metálicos e até mesmo com compostos orgânicos.

Aplicar os materiais adsorventes em efluentes industriais para investigar a eficiência desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] M.R.M.P. de Aguiar, A.C. Novaes, A.W.S. Guarino, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Quim Nova* 25 (2002) 1145–1154. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>.
- [2] K. Saravanakumar, S. De Silva, S.S. Santosh, A. Sathiyaseelan, A. Ganeshalingam, M. Jamla, A. Sankaranarayanan, V.P. Veeraraghavan, D. MubarakAli, J. Lee, G. Thiripuranathar, M.-H. Wang, Impact of industrial effluents on the environment and human health and their remediation using MOFs-based hybrid membrane filtration techniques, *Chemosphere* 307 (2022) 135593. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135593>.
- [3] B.K. Biswal, R. Balasubramanian, Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 110986. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110986>.
- [4] P.S. Kumar, R. Gayathri, B.S. Rathi, A review on adsorptive separation of toxic metals from aquatic system using biochar produced from agro-waste, *Chemosphere* 285 (2021) 131438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131438>.
- [5] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6 (2020) e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- [6] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J Environ Manage* 92 (2011) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [7] S.A. Razzak, M.O. Faruque, Z. Alsheikh, L. Alsheikhmohamad, D. Alkuroud, A. Alfayez, S.M.Z. Hossain, M.M. Hossain, A comprehensive review on conventional and biological-driven heavy metals removal from industrial wastewater, *Environmental Advances* 7 (2022) 100168. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100168>.
- [8] N.A.A. Qasem, R.H. Mohammed, D.U. Lawal, Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *NPJ Clean Water* 4 (2021) 36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>.

- [9] A. Tripathi, M. Rawat Ranjan, Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents, *J Bioremediat Biodegrad* 06 (2015). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000315>.
- [10] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2011) 361–377. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.
- [11] M. Blachnio, A. Derylo-Marczewska, B. Charnas, M. Zienkiewicz-Strzalka, V. Bogatyrov, M. Galaburda, Activated Carbon from Agricultural Wastes for Adsorption of Organic Pollutants, *Molecules* 25 (2020) 5105. <https://doi.org/10.3390/molecules25215105>.
- [12] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain, A.B.H. Susan, Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review, *Int J Environ Anal Chem* 102 (2022) 342–379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>.
- [13] W.S. Chai, J.Y. Cheun, P.S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, S.-H. Ho, P.L. Show, A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, *J Clean Prod* 296 (2021) 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>.
- [14] D. Castro, N.Ma. Rosas-Laverde, M.B. Aldás, C.E. Almeida-Naranjo, V.H. Guerrero, A.I. Pruna, Chemical Modification of Agro-Industrial Waste-Based Bioadsorbents for Enhanced Removal of Zn(II) Ions from Aqueous Solutions, *Materials* 14 (2021) 2134. <https://doi.org/10.3390/ma14092134>.
- [15] M. Sultana, M.H. Rownok, M. Sabrin, M.H. Rahaman, S.M.N. Alam, A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, *Clean Eng Technol* 6 (2022) 100382. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>.
- [16] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W.Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46 (2015) 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>.
- [17] R.F. Nascimento, A.C.A. Lima, C.B. Vidal, D. de Q. Melo, G.S.C. Raulino, *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2nd ed., Fortaleza, 2020.

- [18] Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng, Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *J Mol Liq* 212 (2015) 739–762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023>.
- [19] A. Dąbrowski, Adsorption — from theory to practice, *Adv Colloid Interface Sci* 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- [20] S. Afroze, T.K. Sen, A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents, *Water Air Soil Pollut* 229 (2018) 225. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3869-z>.
- [21] G. Crini, E. Lichtfouse, L.D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>.
- [22] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 277–296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>.
- [23] M. Lewoyehu, Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater, *J Anal Appl Pyrolysis* 159 (2021) 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>.
- [24] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [25] P.S. Murthy, M. Madhava Naidu, Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review, *Resour Conserv Recycl* 66 (2012) 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>.
- [26] Consórcio Pesquisa Café, Safra dos Cafés do Brasil corresponde a 32% da produção mundial, (2023). <http://www.consorciopesquisacafe.com.br/index.php/imprensa/noticias/1159-2023-05-31-14-21-37> (accessed October 20, 2023).
- [27] Ministério da Agricultura e Pecuária, Brasil é o maior produtor mundial e o segundo maior consumidor de café, (2023). <https://www.gov.br/agricultura/pt->

br/assuntos/noticias/brasil-e-o-maior-produtor-mundial-e-o-segundo-maior-consumidor-de-cafe (accessed October 20, 2023).

- [28] C. Zamora-Ledezma, D. Negrete-Bolagay, F. Figueroa, E. Zamora-Ledezma, M. Ni, F. Alexis, V.H. Guerrero, Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods, *Environ Technol Innov* 22 (2021) 101504. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101504>.
- [29] I. Suhani, S. Sahab, V. Srivastava, R.P. Singh, Impact of cadmium pollution on food safety and human health, *Curr Opin Toxicol* 27 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.04.004>.
- [30] K.H. Vardhan, P.S. Kumar, R.C. Panda, A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *J Mol Liq* 290 (2019) 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- [31] R. Chang, K.A. Goldsby, *Química*, 11th ed., Porto Alegre, 2013.
- [32] Y. Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao, Y. Chen, X. Zhang, F. Gao, Y. Zhang, Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review, *Chemosphere* 211 (2018) 235–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>.
- [33] L. Traven, S. Marinac-Pupavac, P. Žurga, Ž. Linšak, S.P. Žeželj, M. Glad, D.T. Linšak, A. Cenov, Arsenic (As), copper (Cu), zinc (Zn) and selenium (Se) in northwest Croatian seafood: A health risks assessment, *Toxicol Rep* 11 (2023) 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.10.012>.
- [34] G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M.S. Sinicropi, A. Catalano, Nickel: Human Health and Environmental Toxicology, *Int J Environ Res Public Health* 17 (2020) 679. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>.
- [35] B. Zambelli, V.N. Uversky, S. Ciurli, Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics* 1864 (2016) 1714–1731. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.09.008>.
- [36] A.M.P.T. Pereira, L.J.G. Silva, B.D.F. Simões, C. Lino, A. Pena, Exposure to nickel through commercial premade baby foods: Is there any risk?, *Journal of*

- Food Composition and Analysis 92 (2020) 103541.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103541>.
- [37] R. Thotagamuge, M.R.R. Kooh, A.H. Mahadi, C.M. Lim, M. Abu, A. Jan, A.H.A. Hanipah, Y.Y. Khiong, A. Shofry, Copper modified activated bamboo charcoal to enhance adsorption of heavy metals from industrial wastewater, *Environ Nanotechnol Monit Manag* 16 (2021) 100562.
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100562>.
- [38] A.L. Arim, G. Guzzo, M.J. Quina, L.M. Gando-Ferreira, Single and binary sorption of Cr(III) and Ni(II) onto modified pine bark, *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018) 28039–28049. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2843-z>.
- [39] BRASIL, Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, Diário Oficial da União, Seção 1, p. 89, 2011.
- [40] R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A.P. Tiwari, H.Y. Kim, M.K. Joshi, Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 105688.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>.
- [41] A. de S. Santos, Produção de bioissorvente a partir do caroço de cajá (*Spondias spp.*) e aplicação na remoção de cromo hexavalente em meio aquoso, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015.
http://www2.uesb.br/ppg/ppgquimica/wp-content/uploads/2019/11/Disserta%C3%A7%C3%A3o-final_Adilson.pdf
 (accessed November 19, 2023).
- [42] S. Jadoun, J.P. Fuentes, B.F. Urbano, J. Yáñez, A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials, *J Environ Chem Eng* 11 (2023) 109226. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226>.
- [43] J.B. Neris, F.H.M. Luzardo, E.G.P. da Silva, F.G. Velasco, Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review, *Chemical Engineering Journal* 357 (2019) 404–420.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.125>.
- [44] X. Chen, M.F. Hossain, C. Duan, J. Lu, Y.F. Tsang, M.S. Islam, Y. Zhou, Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review,

- Chemosphere 307 (2022) 135545.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>.
- [45] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J Hazard Mater* 162 (2009) 616–645.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>.
- [46] I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, A review for coffee adsorbents, *J Mol Liq* 229 (2017) 555–565.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.096>.
- [47] S. Ali, M.S. Tanweer, M. Alam, Kinetic, isothermal, thermodynamic and adsorption studies on *Mentha piperita* using ICP-OES, *Surfaces and Interfaces* 19 (2020) 100516. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100516>.
- [48] S.M. Abegunde, K.S. Idowu, O.M. Adejuwon, T. Adeyemi-Adejolu, A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resources, Environment and Sustainability* 1 (2020) 100001.
<https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001>.
- [49] A. Alsulaili, K. Elsayed, A. Refaie, Utilization of agriculture waste materials as sustainable adsorbents for heavy metal removal: A comprehensive review, *Journal of Engineering Research* (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.jer.2023.09.018>.
- [50] M.H. Dehghani, S. Ahmadi, S. Ghosh, A. Othmani, C. Osagie, M. Meskini, S.S. AlKafaas, A. Malloum, W.A. Khanday, A.O. Jacob, Ö. Gökkuş, A. Oroke, O. Martins Chineme, R.R. Karri, E.C. Lima, Recent advances on sustainable adsorbents for the remediation of noxious pollutants from water and wastewater: A critical review, *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 105303.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105303>.
- [51] D. SUD, G. MAHAJAN, M. KAUR, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresour Technol* 99 (2008) 6017–6027.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>.
- [52] L.B. Escudero, P.Y. Quintas, R.G. Wuilloud, G.L. Dotto, Recent advances on elemental biosorption, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 409–427.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0816-6>.

- [53] Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry* 40 (2005) 997–1026. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.04.008>.
- [54] N.A. Medellín-Castillo, E. Padilla-Ortega, M.C. Regules-Martínez, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, C. Carranza-Alvarez, Single and competitive adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto industrial chili seeds (*Capsicum annuum*) waste, *Sustainable Environment Research* 27 (2017) 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.01.004>.
- [55] L. Cutillas-Barreiro, R. Paradelo, A. Igrexas-Soto, A. Núñez-Delgado, M.J. Fernández-Sanjurjo, E. Álvarez-Rodríguez, G. Garrote, J.C. Nóvoa-Muñoz, M. Arias-Estévez, Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, *Ecotoxicol Environ Saf* 131 (2016) 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.007>.
- [56] M. Villen-Guzman, M.M. Cerrillo-Gonzalez, J.M. Paz-Garcia, J.M. Rodriguez-Maroto, B. Arhoun, Valorization of lemon peel waste as biosorbent for the simultaneous removal of nickel and cadmium from industrial effluents, *Environ Technol Innov* 21 (2021) 101380. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101380>.
- [57] L. da R. de Lima, O. F. da Costa, B. S. da F. Alves, K. das G. F. Dantas, V. P. Lemos, M. H. T. Pinheiro, Removal of Cu (II), Zn (II) and Ni (II) using açai residue (*Euterpe oleracea* Mart.) as a biosorbent in aqueous solution, *Revista Virtual de Química* 12 (2020) 1066–1078. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200086>.
- [58] M.S. Carvalho, C.F. Virgens, Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* Aubl.: Physico-chemical evaluation and characterization, *Microchemical Journal* 143 (2018) 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.021>.
- [59] A. Santos, T. Santos, V. Lemos, A. de Souza, Yellow Mombin (*Spondias mombin* L.) Seeds from Agro-Industrial Waste as a Novel Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions, *J Braz Chem Soc* (2021). <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200196>.
- [60] F.H.M. Luzardo, F.G. Velasco, C.P. Alves, I.K. da S. Correia, L.L. Cazorla, Chemical characterization of agroforestry solid residues aiming its utilization as adsorbents for metals in water, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e*

- Ambiental 19 (2015) 77–83. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n1p77-83>.
- [61] D. Schwantes, A.C. Gonçalves Jr., A.J. Miola, G.F. Coelho, M.G. dos Santos, E.A.V. Leismann, Removal of Cu (II) and Zn (II) from water with natural adsorbents from cassava agroindustry residues, *Acta Scientiarum. Technology* 37 (2015) 409. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v37i3.26809>.
- [62] W. Cherdchoo, S. Nithettham, J. Charoenpanich, Removal of Cr(VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea, *Chemosphere* 221 (2019) 758–767. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.100>.
- [63] A.B.M. Piquet, M.C. Martelli, Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão, *Research, Society and Development* 11 (2022) e27311326506. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i3.26506>.
- [64] J.N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process, *J Hazard Mater* 172 (2009) 818–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.075>.
- [65] D. Kalderis, A. Seifi, T. Kieu Trang, T. Tsubota, I. Anastopoulos, I. Manariotis, I. Pashalidis, A. Khataee, Bamboo-derived adsorbents for environmental remediation: A review of recent progress, *Environ Res* 224 (2023) 115533. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115533>.
- [66] R.G. Pereira, C.M. Veloso, N.M. da Silva, L.F. de Sousa, R.C.F. Bonomo, A.O. de Souza, M.O. da G. Souza, R. da C.I. Fontan, Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption, *Fuel Processing Technology* 126 (2014) 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.001>.
- [67] A. Kumar, H. Mohan Jena, High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation, *Appl Surf Sci* 356 (2015) 753–761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.074>.
- [68] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J.D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agreto, R.A. Torres-Palma, Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl₂ activated carbons from rice and

- coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 105685. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105685>.
- [69] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>.
- [70] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon N Y* 39 (2001) 877–886. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00198-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00198-6).
- [71] M. Kwiatkowski, E. Broniek, An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 529 (2017) 443–453. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.028>.
- [72] T. KOPAC, A. TOPRAK, Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption, *Int J Hydrogen Energy* 32 (2007) 5005–5014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.08.002>.
- [73] A. Nayak, B. Bhushan, V. Gupta, P. Sharma, Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions, *J Colloid Interface Sci* 493 (2017) 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.031>.
- [74] M.F.M. Yusop, A.Z. Abdullah, M.A. Ahmad, Adsorption of remazol brilliant blue R dye onto jackfruit peel based activated carbon: Optimization and simulation for mass transfer and surface area prediction, *Inorg Chem Commun* 158 (2023) 111721. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111721>.
- [75] L. Sellaoui, A. Gómez-Avilés, F. Dhaouadi, J. Bedia, A. Bonilla-Petriciolet, S. Rtimi, C. Belver, Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 452 (2023) 139399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139399>.
- [76] E.F.F. da S. Souza, E.F. da S. Souza, L.D.B. Silva, C.G.F. Resende, A.L. Nascentes, Avaliação da capacidade adsortiva do sabugo de milho triturado, *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research* 2 (2019) 1174–1190.

- [77] A.M.S. Mimura, T.V. de A. Vieira, P.B. Martelli, H. de F. Gorgulho, Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , *Quim Nova* 33 (2010) 1279–1284. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600012>.
- [78] J. Song, W. Zou, Y. Bian, F. Su, R. Han, Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes, *Desalination* 265 (2011) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.041>.
- [79] G. Blázquez, F. Hernáinz, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Tenorio, The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 473–479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.026>.
- [80] A. Ahmad, Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, M.H. Ibrahim, Y.Y. Chii, B.M. Siddique, Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood, *Desalination* 247 (2009) 636–646. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.007>.
- [81] A. Moubarik, N. Grimi, Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution, *Food Research International* 73 (2015) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>.
- [82] P. Esquivel, V.M. Jiménez, Functional properties of coffee and coffee by-products, *Food Research International* 46 (2012) 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>.
- [83] M. Hoseini, S. Cocco, C. Casucci, V. Cardelli, G. Corti, Coffee by-products derived resources. A review, *Biomass Bioenergy* 148 (2021) 106009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106009>.
- [84] Conab, Safra Brasileira de Café, (2022). <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe> (accessed October 20, 2023).
- [85] R. Cubero-Abarca, R. Moya, J. Valaret, M. Tomazello Filho, Use of coffee (*Coffea arabica*) pulp for the production of briquettes and pellets for heat generation, *Ciência e Agrotecnologia* 38 (2014) 461–470. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542014000500005>.

- [86] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção de Café, (2022). <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cafe/br> (accessed October 20, 2023).
- [87] C.A.A. Durán, A. Tsukui, F.K.F. Santos, S.T. Martinez, H.R. Bizzo, C.M. Rezende, Café: Aspectos Gerais e seu Aproveitamento para além da Bebida, *Rev. Virtual de Química* 9 (2017).
- [88] W.E. Oliveira, A.S. Franca, L.S. Oliveira, S.D. Rocha, Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *J Hazard Mater* 152 (2008) 1073–1081. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.085>.
- [89] A. Malara, E. Paone, P. Frontera, L. Bonaccorsi, G. Panzera, F. Mauriello, Sustainable Exploitation of Coffee Silverskin in Water Remediation, *Sustainability* 10 (2018) 3547. <https://doi.org/10.3390/su10103547>.
- [90] M.D.A. Soares, V.N. Alves, Avaliação do Potencial Adsorptivo da Palha de Café Frente a Íons Metálicos, *Revista Processos Químicos* 14 (2020) 59–66. <https://doi.org/10.19142/rpq.v14i27.575>.
- [91] M. Hernández Rodríguez, J. Yperman, R. Carleer, J. Maggen, D. Dadi, G. Gryglewicz, B. Van der Bruggen, J. Falcón Hernández, A. Otero Calvis, Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>.
- [92] B.G. Alhogbi, Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions, *Sustain Chem Pharm* 6 (2017) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.06.004>.
- [93] V. thi Quyen, T.-H. Pham, J. Kim, D.M. Thanh, P.Q. Thang, Q. Van Le, S.H. Jung, T. Kim, Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater, *Chemosphere* 284 (2021) 131312. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>.
- [94] E.G. Bligh, W.J. Dyer, A RAPID METHOD OF TOTAL LIPID EXTRACTION AND PURIFICATION, *Can J Biochem Physiol* 37 (1959) 911–917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>.
- [95] P.J. Van Soest, Development of comprehensive system of feed analysis and its application to forage, *Journal Animal Science* 26 (1967) 119–128.

- [96] L.M. Silva, ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS RESÍDUOS DO UMBU, MANGA E GOIABA COMO BIOADSORVENTES, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.
- [97] J.R. Regalbuto, J. Robles, The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago (2004).

ANEXO 1

