

## Remoção do corante azul de metileno de solução aquosa usando biomassa de pele prata de café (coffee silverskin) como bioadsorvente de baixo custo

### Removal of methylene blue dye from aqueous solution using coffee silverskin biomass as a low-cost adsorbent

André Ricardo Calciolari<sup>1</sup>, Natal Junio Pires<sup>1</sup>, Paulo Fernando Trugilho<sup>2</sup>, Mario Guimarães Junior<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas. Avenida Ministro Olavo Drummond, 25, Bairro São Geraldo, 38180-510, Araxá, MG, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais. Av. Doutor Sylvio Menicucci, 1001, 37200-000, Aqueanta Sol, Lavras, MG, Brasil.

E-mail: calciolariandre@gmail.com, natal.fg@gmail.com, trugilho@ufla.br, mgjunior@cefetmg.br

#### RESUMO

A busca por bioadsorventes eficazes e de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes industriais tem despertado a demanda por novas pesquisas a fim de amenizar os impactos negativos causados ao meio ambiente. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar o potencial da pele prata de café (PPC) como bioadsorvente de baixo custo na remoção do corante azul de metileno (MB) de soluções aquosas por meio dos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção. O resíduo foi submetido a caracterizações físico-químicas, área de superfície específica (BET), presença de grupos funcionais (FTIR), análise elementar (CHNS-O), ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) e cristalinidade (DRX). Os resultados mostraram que a PPC apresentou estrutura preponderantemente amorfa composta por holocelulose (38,36%), lignina (34,97%) e minerais (potássio, cálcio e magnésio). A baixa área de superfície específica ( $0,383 \text{ m}^2/\text{g}$ ) foi compensada pela diversidade de grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, confirmados pela predominância de carbono (55,93%), oxigênio (32,91%) e hidrogênio (6,37%). A análise  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  mostrou que o ponto de carga zero da PPC foi de 6,49. O processo de equilíbrio foi atingido em 24 h, propiciando uma cinética retratada pelo modelo Elovich ( $R^2_{(\text{aj.})} = 0,999$ ;  $\chi^2 = 0,233$ ), o qual apresentou valores de taxas de adsorção inicial ( $\alpha$ ) e dessorção ( $\beta$ ), de  $2,405 \text{ mg/g}\cdot\text{min}$  e  $0,587 \text{ mg/g}$ , respectivamente. A isoterma que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio para o sistema foi a de Langmuir ( $R^2_{(\text{aj.})} = 0,991$ ;  $\chi^2 = 99,176$ ), indicando adsorção em monocamada. A adsorção de MB pela PPC foi favorável, apresentando fatores de separação ( $R_L$ ) entre 0,58 e 0,03. A capacidade máxima de adsorção da PPC ( $Q_{\text{max}} = 313,69 \text{ mg/g}$ ) foi superior a outros tipos de adsorventes de baixo custo relatados na literatura, demonstrando assim o seu potencial uso como bioadsorvente para a remoção de corantes catiônicos de solução aquosa.

**Palavras-chaves:** adsorção; azul de metileno; efluente; pele prata de café.

#### ABSTRACT

The search for effective and low-cost adsorbents to remove dyes from industrial effluents has promoted the demand for new research aimed to mitigate negative impacts caused to the environment. In this sense, this work aimed to evaluate the potential of coffee silver skin (PPC) as a low-cost adsorbent in the removal of methylene blue (MB) dye from aqueous solutions through studies of kinetics and adsorption equilibrium. Subsequently, the material was subjected to physicochemical characterization, specific surface area (BET), presence of functional groups (FTIR), elemental analysis (CHNS-O), point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), and crystallinity (XRD). The results showed that PPC presented a predominantly amorphous structure composed of holocellulose (38.36%), lignin (34.97%), and minerals (potassium, calcium, and magnesium). The low specific surface area ( $0.383 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was compensated by the diversity of surface functional groups containing oxygen, confirmed by the predominance of carbon (55.93%), oxygen (32.91%), and hydrogen (6.37%). The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  analysis showed that the point of zero charge of the PPC was 6.49. The equilibrium time of the adsorption process was 24 h, following kinetics

described by the Elovich model ( $R^2_{(aj)} = 0.999$ ;  $\chi^2 = 0.233$ ), which represented an initial adsorption rate ( $\alpha$ ) and desorption rate ( $\beta$ ) corresponding to 2.405 mg/g.min and 0.587 mg/g, respectively. The adsorption equilibrium data were better fitted by the Langmuir model ( $R^2_{(aj)} = 0.991$ ;  $\chi^2 = 99.176$ ), indicating that the adsorption of MB by PPC occurred on the monolayer. The adsorption of MB by PPC was favorable, presenting separation factors ( $R_L$ ) between 0.58 and 0.03. The maximum adsorption capacity of PPC ( $Q_{max} = 313.69$  mg/g) was superior to other types of low-cost adsorbents reported in the literature, thus demonstrating its potential use as an adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution.

**Keywords:** adsorption; methylene blue; effluents; coffee silverskin.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção e a utilização de corantes sintéticos têm aumentado substancialmente nas últimas décadas. Estima-se que a produção anual de corantes em todo o mundo seja superior a  $7 \times 10^5$  toneladas, com mais de cem mil tipos de corantes disponíveis comercialmente [1]. O descarte de efluentes contendo corantes tem se tornado um grande problema para as indústrias, principalmente as têxteis, uma vez que durante o processo de tingimento, aproximadamente 50% do corante é perdido e, em torno de 10 a 15%, são descartados nos efluentes [2].

A presença desses corantes nos efluentes industriais é uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, pois são considerados contaminantes tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos [1]. Diante de tais preocupações, legislações mais rigorosas relacionadas ao descarte de efluentes contendo corantes no meio ambiente e corpos hídricos, têm levado às indústrias a buscarem por tecnologias mais eficientes para as suas remoções [3].

As tecnologias mais utilizadas para essa finalidade consistem na ozonização, coagulação-floculação, fotodecomposição, flotação, membranas, destruição eletroquímica, adsorção e troca iônica. No entanto, a grande maioria dessas técnicas apresentam algumas desvantagens, tais como baixa eficiência, alto custo, geração de resíduos secundários, baixa taxa de remoção, alto consumo energético, dentre outras, que limitam a sua aplicação [3].

Por outro lado, a adsorção tem ganhado destaque, mostrando-se uma das técnicas de tratamento mais eficazes e promissoras para a remoção de corantes de efluentes industriais. No entanto, o uso de carvão ativado, muito empregado para esse propósito, em razão da sua alta capacidade de adsorção, tem limitado a sua aplicação devido ao seu custo elevado [3].

Nesse sentido, esforços têm sido conduzidos para o desenvolvimento de bioadsorventes de baixo custo como alternativa ao carvão ativado comercial [1]. O uso de resíduos agrícolas/agroindústrias como bioadsorvente pode ser uma alternativa promissora para o enfrentamento dessas questões, uma vez que são considerados resíduos de baixo valor econômico, renováveis, não tóxicos e de fácil disponibilidade [3].

Uma variedade de resíduos agrícolas tem sido estudados quanto às suas potencialidades em remover o corante azul de metileno de solução aquosa, como por exemplo, palha de trigo, casca de arroz, cascas de banana, cascas de laranja, casca de coco, entre outros. Alguns destes materiais, com custo mínimo de processamento, apresentaram uma eficiência de remoção do corante semelhante à do carvão ativado [4, 5].

Nesse contexto, a biomassa da pele prata de café, um subproduto das indústrias de torrefação de café, tem sido pouco explorada nesse sentido. Trata-se de um dos resíduos gerados em maiores quantidades durante o processamento do fruto [6]. Estima-se que, somente durante o beneficiamento do grão de café, a geração de resíduos pode chegar a 50% do volume colhido [7].

No entanto, o foco principal de grande parte dos pesquisadores tem sido a sua aplicação nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas, devido às suas propriedades nutricionais, antioxidantes, antidiabéticas e antiobesidades interessantes [8]. Desta forma, optou-se pela utilização deste resíduo visando a sua aplicação como um novo material bioadsorvente, uma vez que estão prontamente disponíveis em grandes quantidades e a um custo insignificante, bem como por ser um resíduo ainda pouco explorado em estudos de adsorção.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial da pele prata de café (PPC) como bioadsorvente renovável e de baixo custo para a remoção de corante catiônico de solução aquosa, utilizando o azul de metileno (MB) como adsorbato modelo. As propriedades de adsorção do material foram estudadas por meio dos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção.

Os modelos de reação cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich foram utilizados para a modelagem dos dados cinéticos, enquanto os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram aplicados aos dados de equilíbrio. Além disso, a PPC foi caracterizada quanto à sua composição química, elementar e nutricional, análise imediata, área de superfície específica (BET), grupos funcionais (FTIR), cristalinidade (DRX) e ponto de carga zero ( $pH_{pCZ}$ ).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação do bioadsorvente

O resíduo agroindustrial utilizado como bioadsorvente foi fornecido pela empresa Araxaminas Ind. e Com. (Minas Gerais, Brasil). O material foi moído em partículas menores de, aproximadamente 2 mm, para sua homogeneização. Em seguida, foi seco em estufa a  $105 \pm 2$  °C por 24 h e peneirado a uma granulometria entre 200–260 mesh para ser utilizado como bioadsorvente nos estudos de adsorção.

### 2.2. Adsorbato

O azul de metileno (MB) (C.I. 52015; fórmula química,  $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ; massa molar de 319,86 g/mol) com grau analítico e usado sem purificação suplementar foi adquirido pela empresa Neon Comercial Reagentes Analíticos (São Paulo, Brasil). A solução estoque sintética de MB foi preparada a partir da dissolução de 1,0 g do corante, pesado em balança analítica (precisão de 0,1 mg), em água destilada para obter uma concentração de 1000 mg/L. As soluções padrões utilizadas nos ensaios de adsorção foram obtidas a partir da diluição da solução estoque em água destilada.

### 2.3. Caracterizações físico-químicas da PPC

Análise aproximada (teor de voláteis, cinzas e carbono fixo) foi realizada utilizando as normas padrão da *American Society of Testing Materials* (ASTM). O teor de voláteis e de cinzas foram determinados segundo as normas ASTM E872–82 [9] e ASTM E1755–01 [10], respectivamente. O teor de carbono fixo foi obtido pela diferença, conforme a Equação 1.

$$\% \text{Carbono fixo} = 100 - (\% \text{Materiais voláteis} + \% \text{Cinzas}) \quad (1)$$

O teor de extrativos totais da PPC foi determinado conforme procedimento descrito pela Norma ASTM D1107–96 [11]. O teor de lignina total foi quantificado pela somatória dos conteúdos de lignina insolúvel (LI) e solúvel (LS) presentes na PPC [12]. O teor de lignina insolúvel (LI) foi quantificado de acordo a Norma ASTM D1106–96 [13] e o conteúdo de lignina solúvel (LS) foi quantificado por espectrofotometria, conforme a Equação 2, descrita por GOLDSCHIMID [14].

$$\%LS = [(4.538 \times \text{Absorbância} (215 \text{ nm}) - \text{Absorbância} (280 \text{ nm})) \times 100] \quad (2)$$

O teor de holocelulose (hemiceluloses + celulose) foi determinado pela diferença em relação aos outros constituintes químicos e minerais (cinzas) da PPC, de acordo com a Equação 3 [12].

$$\% \text{Holocelulose} = 100 - (\% \text{Extrativos} + \% \text{Lignina Total} + \% \text{Cinzas}) \quad (3)$$

O teor de nutrientes (fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), cobre (Cu), Ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), níquel (Ni), alumínio (Al) e sódio (Na)) foi determinado por meio da metodologia de digestão nítrico-perclórica proposta por MALAVOLTA *et al.* [15], utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

A composição elementar (CHNS-O) foi realizada utilizando um analisador elementar (Elementar, modelo Vario Cub). Aproximadamente 2 mg de amostra, na granulometria entre 200–260 mesh, foi colocada em cápsulas de estanho e incineradas a 1.200 °C. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

A área de superfície específica foi obtida a partir de isotermas de  $N_2$  à 77 K, utilizando o equipamento Quantachrome NovaWin (NOVA instruments, versão 11.03). Amostras de, aproximadamente 200 mg, foram degaseificadas durante 2 h a 105 °C. Em seguida,  $N_2$  foi empregado como adsorbato a uma pressão relativa de 0,025 a 0,30. O cálculo da área de superfície específica foi realizado usando o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Os grupos funcionais de superfície foram determinados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um equipamento Perkin Elmer Frontier no modo ATR, com 32 acumulações, usando pastilhas de KBr. As medidas foram registradas numa faixa de comprimento de onda de 4000 a 500  $cm^{-1}$ .

Para a identificação da estrutura cristalina ou amorfa da PPC foi utilizada a difratometria de raios-X, com tubo de cobre, numa configuração  $\theta/2\theta$ , em equipamento da marca Panalytical, modelo Empyrean. Os parâmetros de análise foram passo de  $0,02^\circ$ ,  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $100^\circ$ , e tempo de interação de 10 segundos.

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) foi determinado usando o experimento dos onze pontos, que consiste em adicionar, aproximadamente, 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes condições iniciais de pH (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12). Após 24 h de equilíbrio, o valor de pH é novamente registrado. A partir de então, plota-se o gráfico de pH final versus pH inicial. O valor do PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão [16].

## 2.4. Ensaios de adsorção

### 2.4.1. Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética foram realizados em soluções de 200 mg/L de MB, variando-se o tempo de contato de 1 min até o sistema atingir o equilíbrio (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 360, 720, 1440, 2880 e 4320 min). Para isso, 100 mL da solução estoque de MB, na concentração de 1.000 mg/L, foram diluídas em Erlenmeyers de 500 mL, adicionando-se água destilada. Posteriormente, foram adicionados à solução 1,0 g do adsorvente e colocado para agitar em agitador magnético (150 rpm) à temperatura ambiente (25 °C) e pH natural ( $\text{pH} \approx 6,35$ ). Aliquotas de 2,5 mL foram coletadas em cada intervalo de tempo, centrifugadas a 3500 rpm por 10 min e diluídas em balões volumétricos de 50 mL para obtenção de uma concentração de, no máximo, 10 mg/L, valor este, adentro da curva espectrofotométrica determinada anteriormente. Os ensaios foram realizados em triplicata, juntamente com um teste em branco.

A porcentagem de remoção do corante ( $R$ , %) e a quantidade de MB adsorvida por unidade de massa do adsorvente no tempo  $t$  (min),  $q_t$ , (mg/g), foram calculadas conforme as Equações (4) e (5) [17], respectivamente.

$$R = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} 100 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (5)$$

Onde,  $C_o$  (mg/L) é a concentração inicial de MB na solução;  $C_t$  (mg/L) é a concentração de MB remanescente na solução no tempo  $t$ ;  $m$  (g) é a massa do adsorvente e;  $V$  (L) é o volume da solução.

Os dados cinéticos foram analisados de acordo com os modelos teóricos de pseudo-primeira ordem [18], pseudo-segunda ordem [19] e pelo modelo de Elovich [20], conforme as Equações 6, 7 e 8, respectivamente. A equação não-linear do modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) é descrita da seguinte forma:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

onde,  $q_e$  e  $q_t$  (mg/g) são as quantidades de adsorbato adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $t$  é o tempo (min) e;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem.

A equação não-linear de pseudo-segunda ordem (PSO) é dada por:

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

onde,  $q_e$  e  $q_t$  (mg/g) são as quantidades de adsorbato adsorvido no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $t$  é o tempo (min) e;  $k_2$  ( $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem.

A equação de Elovich pode ser expressa matematicamente da seguinte forma:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (8)$$

onde,  $q_t$  é quantidade de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente no tempo  $t$ ;  $t$  é o tempo (min);  $\alpha$  é a constante da taxa de adsorção inicial ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ ) e;  $\beta$  ( $\text{mg/g}$ ) é a constante de dessorção do experimento.

### 2.4.2. Isotermas de adsorção

Os estudos de isotermas foram realizados variando as concentrações de MB de 10 a 900 mg/L e tempo de agitação de 24 h, este estabelecido no estudo cinético. As soluções com volumes de 100 mL foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1.000 mg/L utilizando uma massa fixa de 0,2 g do adsorvente, agitadas à temperatura ambiente (25 °C) e pH natural (pH = ~6,35). Após agitação, volumes de 2,5 mL das suspensões foram centrifugados e diluídos em volumes de 50 mL para obtenção de uma solução com concentração de MB remanescente de, no máximo 10 mg/L, valor este, adentro da curva de calibração determinada anteriormente.

A quantidade de MB adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio,  $q_{eq}$  (mg/g) foi determinada conforme a Equação 9 [17].

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (9)$$

Onde,  $C_o$  (mg/L) é a concentração inicial de MB na solução;  $C_{eq}$  (mg/L) é a concentração de MB no equilíbrio;  $V$  (L) é o volume da solução;  $m$  (g) é a massa do adsorvente.

A modelagem dos dados experimentais foi realizada por meio das equações dos modelos teóricos de LANGMUIR [21], FREUNDLICH [22] e REDLICH e PETERSON [23], conforme as Equações 10, 12 e 13, respectivamente.

A forma não-linear da equação de Langmuir é descrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

onde,  $C_e$  (mg/L) é a concentração de MB em equilíbrio na fase líquida;  $q_e$  (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente;  $Q_{max}$  (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção de monocamada saturada de um adsorvente e;  $K_L$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente.

As características essenciais do modelo de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional, denominada fator de separação ( $R_L$ ) definido da seguinte forma [24]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (11)$$

onde,  $R_L$  é a constante do fator de separação (adimensional) do sistema de adsorção sólido/líquido;  $K_L$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir e;  $C_o$  (mg/L) é a concentração inicial de adsorbato. Por meio do valor do fator de separação ( $R_L$ ) é possível prever a forma da isoterma [25].

Para  $R_L = 0$ , o processo é irreversível;  $0 < R_L < 1$ , indica que o processo de adsorção é favorável;  $R_L = 1$ , a isoterma é linear e;  $R_L > 1$ , indica que o processo é desfavorável. O fator de separação não é uma constante de Langmuir e seus valores irão variar conforme as concentrações iniciais de adsorbato, calculados a partir da constante de equilíbrio de Langmuir ( $K_L$ ) [17].

A forma não-linear da equação de Freundlich pode ser expressa da seguinte maneira:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

onde,  $q_e$  (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio;  $C_e$  (mg/L) é a concentração de adsorbato no equilíbrio;  $K_F$  ((mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>) é a constante de Freundlich e;  $n$  (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich, o qual indica a magnitude da força motriz da adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

A equação não-linear do modelo de Redlich-Peterson é descrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (13)$$

onde,  $K_{RP}$  (L/g) e  $a_{RP}$  (mg/L)<sup>-β</sup> são as constantes de Redlich-Peterson e β (adimensional) é um expoente cujo valor varia entre 0 e 1.

A equação de Redlich-Peterson se aproxima de uma isoterma linear (equação da lei de Henry) em baixa cobertura de superfície (β = 0), reduz-se à isoterma de Langmuir quando β = 1 e se transforma na isoterma de Freundlich quando  $K_{RP}$  e  $a_{RP} \gg 1$  e β = 1.

## 2.5. Análise estatística

O tempo de equilíbrio do processo foi determinado utilizando o software CAVS (Adsorption Evaluation, versão 2.0). Um teste de comparação de Fisher entre as médias dos dados cinéticos obtidos a partir da Equação 5 foi realizado ao nível de significância de 95%.

Para a modelagem dos dados cinéticos e de equilíbrio, os parâmetros das Equações de 6 a 13 foram estimados pelo modelo de regressão não-linear, utilizando o software OriginPro 2018 (Origin Lab Corporation, USA). A conformidade entre os dados experimentais e os valores dos modelos preditivos foi expressa em termos do coeficiente de determinação R quadrado ajustado ( $R^2_{(aj)}$ ) e qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Se os dados obtidos pelos modelos forem próximos aos dados experimentais, o valor de  $\chi^2$  é próximo de zero, sendo, portanto, mais adequado para confirmar o modelo de melhor ajuste [17].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3. 1. Caracterização da PPC como adsorvente

#### 3.1.1 Caracterizações físico-químicas

Análises físico-químicas da PPC foi realizada com o objetivo de melhor entender a sua estrutura e composição química. Os resultados foram sumarizados e podem ser visualizados na Tabela 1. Como podemos observar, a PPC é composta principalmente por hemiceluloses e celulose que, quando somadas, correspondem a 38,36% da sua porcentagem em massa. A lignina também está presente em grande quantidade (34,97%), seguida pelo teor de extrativos (17,12%). Esses resultados são semelhantes aos reportados por BALLESTEROS *et al.* [26] que encontraram quantidades significativas de celulose e hemiceluloses (40,45%) e de lignina (28,58%) na PPC.

Em relação ao seu uso como adsorvente, os componentes lignocelulósicos da biomassa contêm uma variedade de grupos funcionais que podem ser benéficos para o seu desempenho de adsorção. Segundo YANG *et al.* [27], os grupos funcionais -OH e C-O são atribuídos principalmente à celulose, enquanto os grupos C=O são mais abundantes nas hemiceluloses. A lignina, por sua vez, pode ser rica em compostos contendo -O-CH<sub>3</sub>, alongamento C-O-C e C=C aromático [27].

De acordo com BALLESTEROS *et al.* [26], a lignina é uma macromolécula composta por uma grande variedade de grupos funcionais, tais como hidroxila fenólica, hidroxila alifática, metoxila, carbonila e sulfonatos. Portanto, a concentração de grupos funcionais presentes na superfície da PPC pode desempenhar um importante papel na remoção de contaminantes catiônicos, como relatado em diversos estudos na literatura [28–30].

Em relação a análise elementar, a PPC apresentou maior percentual em massa de carbono (55,93%) e oxigênio (32,91%) e menores percentuais de hidrogênio (6,37%) e nitrogênio (4,81%). Os resultados indicam a presença de diferentes elementos químicos contendo carbono, oxigênio e hidrogênio na PPC, confirmando a sua natureza orgânica.

As razões molares dos elementos têm sido utilizadas para estimar a aromaticidade (H/C), a polaridade (O/C) e a funcionalidade do oxigênio (O+N)/C de materiais adsorventes, como biocarvões [31]. De acordo com a Tabela 1, as razões molares O/C, (O+N)/C e H/C corresponderam, respectivamente, a 0,59; 0,68 e 0,11. Uma razão molar O/C e (O+N)/C mais alta, sugere maior quantidade de grupos funcionais de superfície contendo oxigênio, indicando uma superfície mais polar e hidrofílica [32].

Essas informações são importantes pois estão relacionadas com a polaridade e a hidrofílicidade da superfície do material e, portanto, ao seu comportamento como adsorvente [31]. Por outro lado, uma razão molar H/C ≤ 0,3 sugere sistemas de anéis aromáticos altamente condensados, enquanto uma razão H/C ≥ 0,7 indica estruturas não condensadas [32].

A razão H/C ≥ 0,7 da PPC indica uma estrutura menos aromática, o que já era esperado, uma vez que a biomassa não passou por nenhum tipo de tratamento térmico, como por exemplo, carbonização ou pirólise, o que também explica a sua área de superfície específica extremamente baixa (0,383 m<sup>2</sup>/g). Esse resultado foi

**Tabela 1:** Caracterizações físico-químicas da pele prata de café.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	PELE PRATA DE CAFÉ (PPC)
Análise Imediata (base seca)	
Materiais voláteis (%)	74,67
Carbono fixo (%) <sup>a</sup>	15,78
Cinzas (%)	9,55
Composição química (base seca)	
Extrativos (%)	17,12
Lignina total (%)	34,97
Holocelulose (%) <sup>a</sup>	38,36
Composição elementar	
C (%)	55,83
H (%)	6,37
N (%)	4,81
S (%)	0,07
O (%) <sup>a</sup>	32,91
Molar H/C	0,11
Molar O/C	0,59
Molar (O+N)/C	0,68
Composição nutricional	
P (g/kg)	1,3
K (g/kg)	23,0
Ca (g/kg)	8,3
Mg (g/kg)	4,1
S (g/kg)	2,5
Mn (mg/kg)	71,5
Zn (mg/kg)	16,3
B (mg/kg)	33,4
Cu (mg/kg)	49,0
Fe (mg/kg)	1598,1
Adsorção de N <sub>2</sub>	
Área de superfície específica BET (m <sup>2</sup> /g)	0,383

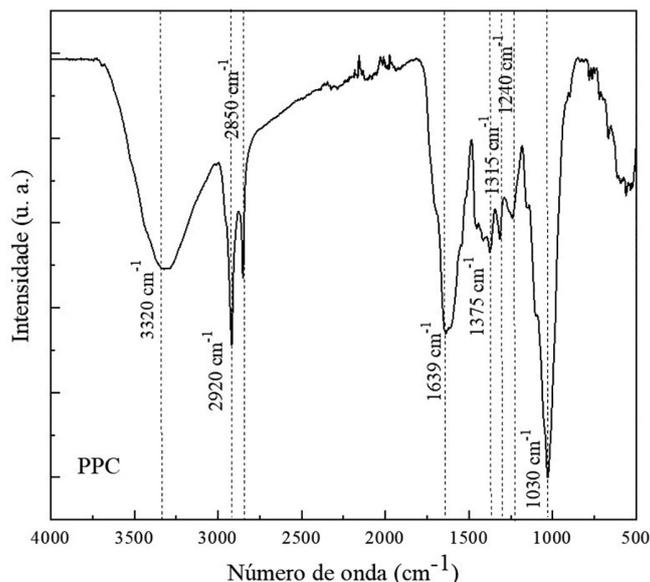
<sup>a</sup>Teor de carbono fixo, holocelulose e carbono elementar foram obtidos por diferença.

inferior aos observados para outros tipos de bioadsorventes derivados de resíduos lignocelulósicos, tais como bagaço de cana-de-açúcar (0,734 m<sup>2</sup>/g) [33], palha de arroz (4,42 m<sup>2</sup>/g) [34] e casca de noz (3,12 m<sup>2</sup>/g) [35].

A área de superfície específica é uma das propriedades físicas mais importantes dos materiais adsorventes, principalmente para carvões ativados. No entanto, somente a área de superfície específica não é suficiente para a caracterização de materiais quanto às suas capacidades de adsorção, uma vez que a eficácia do processo depende também das suas propriedades químicas, tais como: hidrofobicidade e hidrofiliabilidade, presença de grupos funcionais, química de superfície, entre outras [36, 37].

Além disso, a PPC apresentou um alto teor de cinzas (cerca de 9,55%), o que pode estar relacionado com a quantidade de compostos inorgânicos presentes na matéria-prima. Como podemos observar na Tabela 1, uma variedade de elementos minerais estavam presentes, incluindo potássio, cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, ferro, manganês, zinco, cobre e bário.

O potássio foi o elemento mineral presente em maior quantidade (23,0 g/kg), seguido pelo cálcio (8,3 g/kg), magnésio (4,1 g/kg), enxofre (2,5 g/kg) e fósforo (1,3 g/kg). Resultados semelhantes foram obtidos por BALLESTEROS *et al.* [26] que relataram o potássio como sendo o elemento mais abundante na PPC (27 mg/g), seguido pelo cálcio (7,0 mg/g) e magnésio (3,0 mg/g).



**Figura 1:** Espectro de FTIR da prata de café.

Os teores de carbono fixo (15,78%) e voláteis (74,67%) observados na PPC estão de acordo com os encontrados por DEL POZO *et al.* [31], que relataram valores de 16,07% e 76,41% para o teor de carbono fixo e voláteis, respectivamente. O teor de carbono fixo é uma informação importante a respeito da qualidade da biomassa, principalmente quando se deseja submetê-la a algum tipo de tratamento térmico, uma vez que é a porção mais resistente que permanece no material carbonáceo após o processo [12].

### 3.1.2. Grupos funcionais de superfície

Os espectros de FTIR relacionados aos grupos químicos presentes na PPC podem ser visualizados na Figura 1. A partir da figura, podemos observar a diversidade de grupos funcionais presentes na estrutura da biomassa. Os espectros podem ser divididos em quatro regiões principais, devido à possível sobreposição de algumas bandas, localizadas entre 3670 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ ; 2950 e 2870  $\text{cm}^{-1}$ ; 1700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; e 1390 e 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

A banda larga entre 3670 e 3020  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento OH, de grupos O-H de fenóis livres ou não ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3670 e 3630  $\text{cm}^{-1}$ ), estiramento -OH de água sorvida ou grupos fenóis ligados a hidrogênio (comumente aparecem entre 3600 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ ). A região entre 2950 e 2840  $\text{cm}^{-1}$ , com dois picos nítidos em 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos à vibração de alongamento C-H dos grupos alifáticos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , respectivamente.

A banda entre 1700 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento do grupo C=O de ácidos carboxílicos e cetonas ou estiramento aromático C=C. O pico nítido observado na região 1390 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  (comumente aparece entre 1160 e 1020  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponde a região de carboidratos e resulta da vibração de estiramento de ligações C-O em C-O-H em polissacarídeos. As outras bandas com sinais mais fracos, em 1375  $\text{cm}^{-1}$  e 1315  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos grupos -OH fenólico ou estiramento C-O de ânions carboxilatos e a banda em 1240  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento de ácido carboxílico C-OH. A Tabela 2 lista os principais grupos funcionais identificados nos espectros de FTIR da biomassa.

Os resultados dos espectros de FTIR da PPC mostraram a presença de alguns compostos típicos de materiais lignocelulósicos com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, tais como -OH (3600–3200  $\text{cm}^{-1}$ ); C=O (1700–1500  $\text{cm}^{-1}$ ); C-OH (1280–1200  $\text{cm}^{-1}$ ) e C-O (1160–1020  $\text{cm}^{-1}$ ). Esses resultados corroboram com os obtidos pela análise elementar que identificou maiores quantidades de carbono (55,93%) e oxigênio (32,91%) na amostra, indicando uma superfície mais hidrofílica e polar, o que pode ser benéfico para a adsorção de MB.

A presença dos grupos funcionais de superfície em bioadsorventes tem sido relatada na literatura como sendo os responsáveis pela interação com o MB, desempenhando um importante papel na seletividade e na capacidade de adsorção desses materiais para a remoção do corante em solução aquosa [38–45]. A Tabela 3 resume os principais grupos de superfície envolvidos na adsorção de MB para alguns tipos de bioadsorventes relatados na literatura.

O espectro de FTIR indica que a superfície da PPC é rica em grupos funcionais de superfície, principalmente relacionados aos grupamentos hidroxila, carbonila e grupos carboxílicos. Os grupos funcionais contendo

**Tabela 2:** Grupos funcionais de superfície observados nos espectros de infravermelho (FTIR) de biocarvões derivados de diferentes tipos de biomassas.

NÚMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS (FUNCIONALIDADE)	REF.
3600–3200 (3320)	Estiramento O-H (água, hidroxila ligada a hidrogênio dos grupos hidroxila de álcoois e fenóis)	[31, 32, 46]
2950–2920 (2920)	Estiramento assimétrico C-H de grupos metílenos (-CH <sub>2</sub> )	[26, 32]
2870–2840 (2840)	Estiramento simétrico C-H de metil (-CH <sub>3</sub> )	[26, 32]
1700–1500 (1639)	Estiramento aromático C=C e C=O de grupos carboxílicos e cetonas e quinonas conjugados	[47, 48]
1390–1310 (1375, 1315)	Estiramento -OH fenólico ou estiramento C-O de ânion carboxilato	[47]
1280–1200 (1240)	Estiramento de ácido carboxílico C-OH e deformação -OH	[49]
1160–1020 (1030)	Estiramento simétrico de ligações C-O em polissacarídeos (celulose, hemiceluloses e lignina)	[26, 48, 49]

**Tabela 3:** Principais grupos funcionais de superfície de alguns adsorventes relatados na literatura envolvidos na adsorção de azul de metileno em solução aquosa.

TIPO DE BIOADSORVENTE	GRUPOS FUNCIONAIS DE SUPERFÍCIE ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO DE MB (COMPRIMENTO DE ONDA; CM <sup>-1</sup> )	REFERÊNCIAS
Casca de noz	-OH (3422); C-H (2923); C=O (1739); N-H (1631); CH <sub>2</sub> (1162); -COO <sup>-</sup> (1053)	[35]
Casca de soja	-OH (3600 a 3280); C-H (2933, 2871, 2135); -COO <sup>-</sup> (1656, 1409); C=C (1548, 1440, 1328, 1149); C-O (1033)	[45]
Palha de arroz	-OH (3500); C=O (1633); -COO <sup>-</sup> (1523); C-O e C-O-C (1300 a 1000)	[34]
Serragem de pinus branco	C=N (1596); C-N (1330); C-H (833)	[38]

oxigênio de grupos carboxílicos e carbonilas podem ser potenciais sítios de adsorção por meio de interações eletrostáticas entre o MB e a superfície da PPC [34, 40, 43] e, portanto, podem desempenhar um importante papel na remoção do corante.

### 3.1.3. Estrutura cristalina

O difratograma de raios-x da PPC é mostrado na Figura 2. O padrão de difração da amostra mostra um pico largo 2θ em 22°. Geralmente, padrões de DRX de biomassa são caracterizados por um halo amorfo intenso entre 20° e 23° correspondente a matriz celulósica em razão da sua cristalinidade inerente [50].

BALLESTEROS *et al.* [26] comparam a cristalinidade da PPC utilizando o espectro da celulose como referência (obtido da base de dados International Centre for Diffraction Data – ICDD), indicando a existência de regiões cristalinas na sua estrutura. Por outro lado, as hemiceluloses e outros componentes inorgânicos da PPC exibiram uma estrutura amorfa. Esse resultado está de acordo com o obtido no presente estudo.

Portanto, podemos inferir que a PPC apresenta uma estrutura predominantemente amorfa devido à ausência de picos nítidos no padrão de DRX. Essa característica pode ser vantajosa, pois os espaços vazios das estruturas desorganizadas podem ser ocupadas pelas moléculas de MB [43].

No entanto, em alguns estudos fases cristalinas foram identificadas em algumas biomassas, atribuídas principalmente à presença de sílica, oxalato de cálcio hidratado [51] e calcita [52], devido à predominância de compostos inorgânicos presentes nesses materiais.

### 3.1.4. Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) é uma das propriedades mais importantes dos adsorventes pois definem as forças de atração e repulsão eletrostáticas que podem influenciar no processo de adsorção [25]. A Figura 3 mostra a curva utilizada para a determinação do pH<sub>PCZ</sub> da PPC.

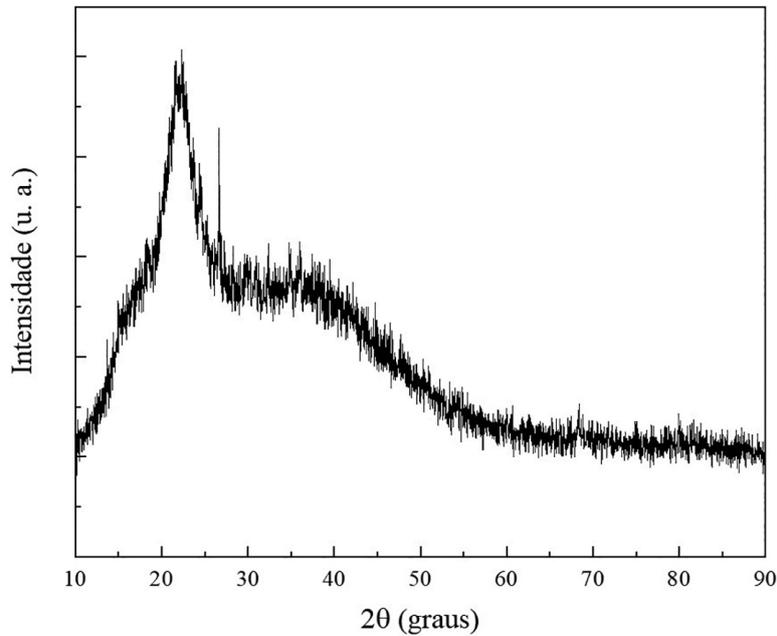


Figura 2: Difratoograma de raios-x da pele prata de café.

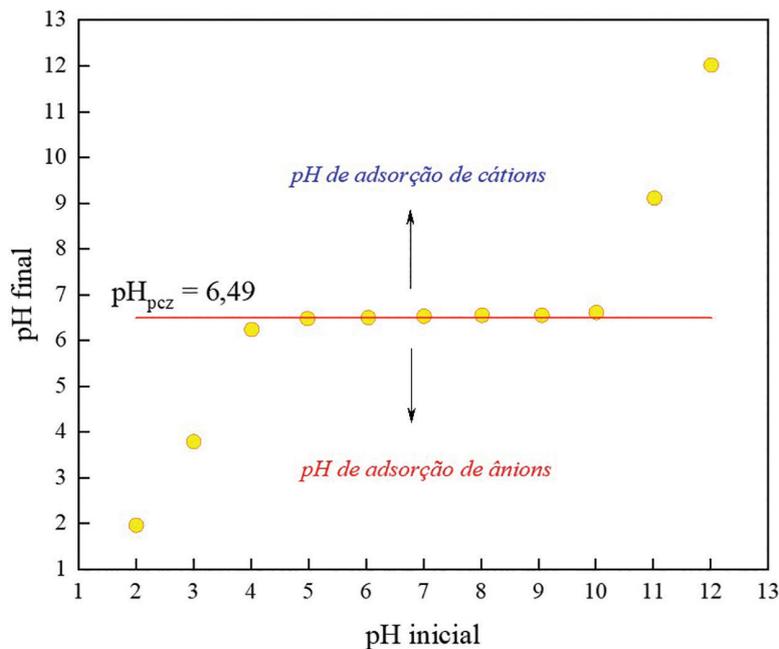
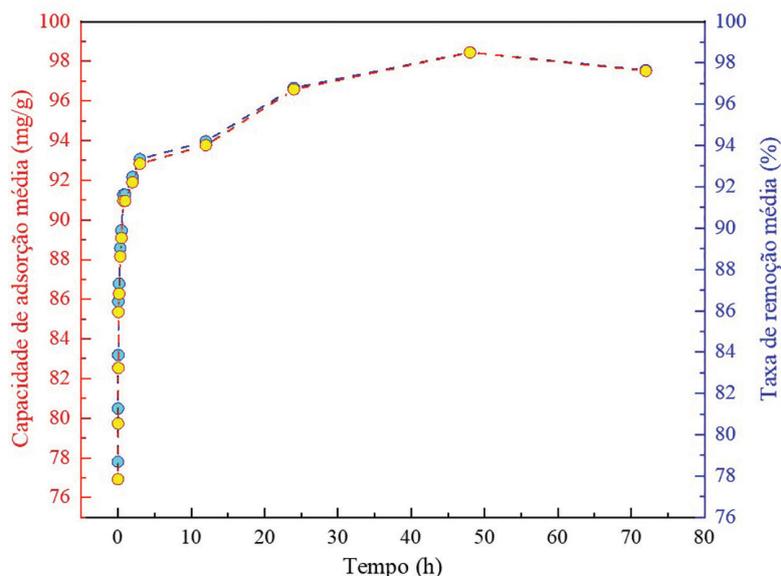


Figura 3: Curva para a determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) da pele prata de café.

O valor do pH<sub>pcz</sub> foi calculado tomando uma média entre os valores nos quais os pHs finais se mantiveram constantes (linha horizontal dos gráficos), independentemente do pH inicial, ou seja, à medida que a superfície do adsorvente se comportou como um tampão [16].

Como podemos observar, o pH<sub>pcz</sub> da PPC foi de 6,49, o que reflete o seu caráter levemente ácido. Esse resultado corrobora com o resultado de FTIR supracitado, relacionado à concentração de grupos funcionais ácidos, como ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres e fenóis presentes na estrutura da PPC. Resultados semelhantes foram obtidos para cascas de castanhas (pH<sub>pcz</sub> = 6,57) [53] e palha de arroz (pH<sub>pcz</sub> = 6,10) [34].

A região de tampão evidente na faixa de pH entre 5,0 a 10,0 pode ser um indicativo da predominância de grupos funcionais carregados negativamente. A partir da Figura 3, observa-se uma elevação do pH final da solução para valores de pH iniciais extremamente ácidos. Isso pode ser atribuído à quantidade de ânions orgânicos



**Figura 4:** Efeito do tempo de contato na adsorção de azul de metileno em PPC (massa do adsorvente = 1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; volume da solução = 500 mL; pH natural = 6,35 e T = 25 °C).

na superfície da PPC. Esses ânions são capazes de neutralizar mais rapidamente a acidez devido às suas rápidas associações (principalmente,  $\text{-COO}^-$  e  $\text{-O}^-$ ) com os íons  $\text{H}^+$  [54].

Nesse sentido, é plausível supor que a PPC apresentou cargas negativas em sua superfície capazes de neutralizar a acidez da solução rapidamente para pHs extremamente ácidos, o que indica seu potencial em adsorver ou reter íons catiônicos em solução. Sendo o MB um corante catiônico, sua adsorção é favorecida em valores de pH acima do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . Quando o valor do  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície da PPC torna-se carregada positivamente, atraindo cargas opostas em direção à superfície. Por outro lado, caso o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície do adsorvente é carregada negativamente atraindo espécies catiônicas [55].

Nesse sentido, o pH da solução afeta as forças de atração e repulsão eletrostáticas entre o MB e a superfície da PPC, uma vez que afeta a especiação química do corante em solução, bem como as cargas de superfície do adsorvente [38, 56].

### 3.2. Ensaio de adsorção

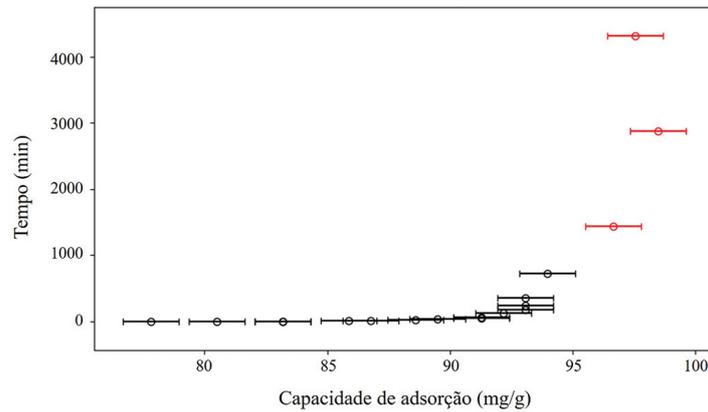
#### 3.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio

A Figura 4 mostra as curvas de eficiência de adsorção média de MB de solução aquosa para diferentes intervalos de tempo, de 1 min até 72 h. O pH da solução foi natural (aproximadamente 6,35) não sendo ajustado durante os ensaios de adsorção. O experimento foi realizado em triplicata afim de determinar o tempo de equilíbrio do processo.

Podemos observar, a partir da Figura 4, que a remoção de MB foi alta durante os estágios iniciais do processo, chegando a uma taxa de remoção de 77% somente no primeiro minuto, e posteriormente, uma remoção de 91% em 45 min. Após esse período, taxas de adsorção mais lentas e graduais foram observadas, chegando a uma taxa de remoção de 94%, 96% e 98% em 12, 24 h e 48 h, respectivamente.

Em soluções neutras ou alcalinas de pH, os grupos carboxílicos ( $\text{-COOH}$ ) presentes na superfície do adsorvente podem sofrer desprotonação, tornando-se carregados negativamente, uma vez que o valor de  $\text{p}K_a$  de ácidos carboxílicos variam entre 3,8 e 5,0 [56]. Além disso, para valores de  $\text{pH} > \text{p}K_a$  do MB = 3,8, conforme relatado por SALAZAR-RABAGO *et al.* [38], ocorre a predominância de espécies catiônicas de MB na solução.

Nesse sentido, para o valor de pH inicial utilizado (pH natural ~6,35), fortes interações eletrostáticas podem ter ocorrido entre a superfície da PPC e os cátions de MB na solução, o que contribuiu para a alta taxa de remoção do corante observada nos estágios iniciais. No entanto, à medida que esses sítios ativos vão sendo progressivamente ocupados, menores taxas de adsorção são obtidas, uma vez que o processo está próximo da saturação [43].



**Figura 5:** Determinação do tempo de equilíbrio do processo para uma concentração inicial de MB e 200 mg/L (massa do adsorvente = 1,0 g; volume da solução = 500 mL; pH natural = 6,35 e T = 25 °C).

A fim de determinar o tempo que mais se aproximou do equilíbrio verdadeiro, um teste de comparação de Fisher entre as médias dos dados cinéticos foi realizado utilizando o software CAVS (Adsorption Evaluation, versão 2.0), conforme mostrado na Figura 5. A determinação do tempo de equilíbrio do processo é de fundamental importância, uma vez que muitos estudos optam por um tempo de equilíbrio de 24 h para experimentos de isotermas de adsorção sem fornecer evidências de que o processo atingiu o equilíbrio verdadeiro [17].

Nesse gráfico, todas as medidas das médias em cada intervalo de tempo são comparadas com a medida da última média. Os pontos em vermelho são considerados iguais à última medida da média, ao nível de significância de 95%, o que significa dizer que não houve diferenças estatísticas entre essas médias. Sendo assim, o tempo de contato acima de 1.440 min não alterou de maneira significativa a capacidade de adsorção de MB, indicando que o equilíbrio aconteceu em 24 h. Logo, esse tempo foi o que mais se aproximou do equilíbrio verdadeiro e foi selecionado para ser utilizado nos estudos de isotermas de adsorção.

### 3.3. Cinética de adsorção

Na adsorção de fase aquosa alguns modelos têm sido amplamente utilizados para descrever matematicamente a constante de adsorção intrínseca do processo. A seleção dos modelos cinéticos dependem da natureza do adsorvente, mecanismo de adsorção e o tipo de sistema [57]. Os dados cinéticos podem ser úteis na predição da taxa de adsorção e fornecem informações importantes para o planejamento e modelagem do processo de adsorção [58].

Os modelos de reações cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich foram utilizados para modelar os dados experimentais para uma concentração inicial de MB de 200 mg/L. A conformidade entre os dados experimentais e os valores dos modelos preditivos foi expressa em termos do coeficiente de determinação R quadrado ajustado ( $R^2_{(aj.)}$ ) e qui-quadrado ( $\chi^2$ ). Se os dados obtidos pelos modelos forem próximos aos dados experimentais, o valor de  $\chi^2$  é próximo de zero, sendo, portanto, mais adequado para confirmar o modelo de melhor ajuste [17].

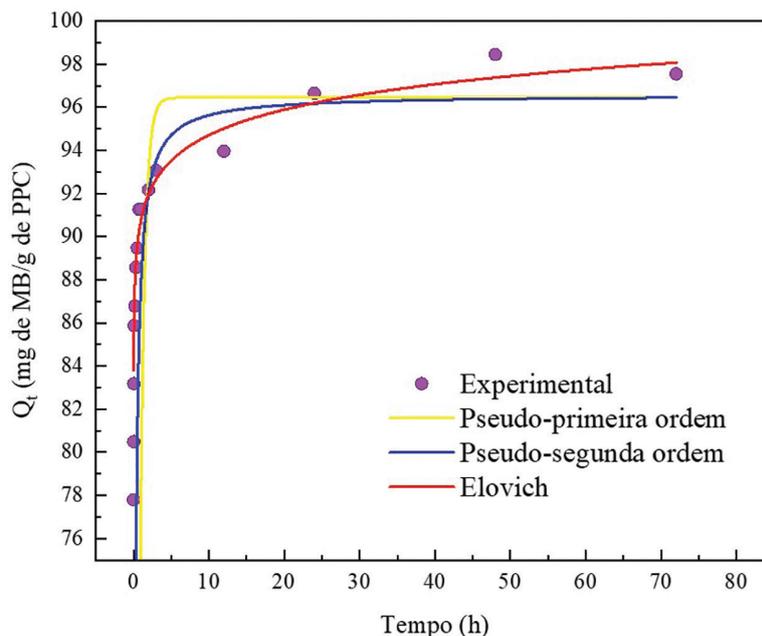
Todos os parâmetros cinéticos foram calculados a partir do ajuste dos três modelos não lineares, conforme as Equações 6, 7 e 8, respectivamente. A Figura 6 mostra as curvas cinéticas de adsorção de MB pela PPC em função do tempo de contato.

Os parâmetros obtidos dos modelos e os dados estatísticos podem ser visualizados na Tabela 4. Observase que os coeficientes de determinação  $R^2_{(aj.)}$  para os três modelos cinéticos foram superiores a 0,999, o que nos leva a concluir que todos os modelos forneceram uma boa correlação para a adsorção de MB na concentração de 200 mg/L.

Considerando que os modelos apresentaram altos valores de  $R^2_{(aj.)}$ , a aplicabilidade do modelo foi baseada no menor valor de  $\chi^2$ . Nesse sentido, o modelo de Elovich foi a equação mais adequada para descrever os dados cinéticos de adsorção, uma vez que apresentou o maior valor do coeficiente de determinação ( $R^2_{(aj.)} = 0,9999$ ) e o menor valor de  $\chi^2$  (0,2330), seguido pelo modelo de pseudo-segunda ordem e, por último, pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Sendo assim, a cinética de adsorção de MB pela PPC apresentou uma taxa de adsorção inicial ( $\alpha$ ) de 2,405 mg/g.min, o que corrobora com as altas taxas de remoção observadas no estágio inicial do processo, enquanto a taxa de dessorção ( $\beta$ ) foi calculada em torno de 0,587 mg/g, como mostrado na Figura 6.

A quantidade de MB adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) para o modelo de pseudo-segunda ordem, correspondente a 96,57 mg/g, foi muito próximo ao valor obtido experimentalmente ( $q_{e,exp}$ ), que foi de 96,65 mg/g,



**Figura 6:** Comparação dos modelos cinéticos de adsorção não-lineares com a cinética experimental para o azul de metileno em PPC (massa do adsorvente = 1,0 g; concentração inicial = 200 mg/L; pH natural = 6,35 e T = 25 °C).

**Tabela 4:** Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção de MB pela PPC ( $q_e$ , mg/g;  $k_1$ ,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$ , g/mg.min;  $\alpha$ , mg/g.min;  $\beta$ , mg/g).

MODELOS	PARÂMETROS			ESTATÍSTICA	
Pseudo-primeira ordem	$q_{e,exp}$	$q_e$	$k_1$	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	96,657	$96,447 \pm 0,819$	$1,664 \pm 0,467$	0,9992	2,7002
Pseudo-segunda ordem	$q_{e,exp}$	$q_e$	$k_2$	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	96,657	$96,578 \pm 0,556$	$0,104 \pm 0,02$	0,9997	1,1250
Elovich	$\alpha$		$\beta$	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	$2,405 \pm 9,715$		$0,587 \pm 0,043$	0,9999	0,2330

o que também sugere uma boa adequação do modelo [59]. Além disso, a constante de velocidade calculada ( $k_2 = 0,104 \text{ mg/g.min}$ ) também é indicativo de que a retenção de MB pela PPC foi bastante rápida [33].

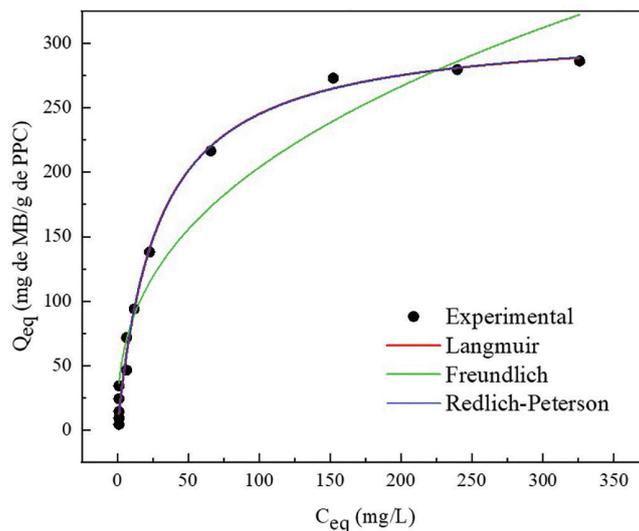
Portanto, a partir dos resultados obtidos, podemos concluir que a cinética de adsorção de MB pela PPC foi melhor representada pelos modelos teóricos de Elovich e de pseudo-segunda ordem.

### 3.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são importantes pois podem descrever a natureza da cobertura do MB sobre a superfície da PPC e as suas interações. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson foram utilizados para descrever o processo de equilíbrio, de conforme as Equações 10, 12 e 13, respectivamente. Os dados experimentais de equilíbrio foram comparados aos modelos de isoterma não linear, conforme mostrado na Figura 7. Os parâmetros calculados para as isotermas são mostrados na Tabela 5.

A partir dos resultados, os modelos de Langmuir e Redlich Peterson foram os que melhores descreveram os dados experimentais, uma vez que seus valores de  $R^2_{(aj.)}$  foram superiores a 0,99. Por outro lado, o modelo de Freundlich não ajustou bem os dados experimentais, embora o valor de  $R^2_{(aj.)}$  tenha sido de 0,94, o valor de  $\chi^2$  de 716,22 indica que o modelo é subestimado.

Uma vez que, tanto o modelo de Langmuir quanto o de Redlich-Peterson apresentaram valores de  $R^2_{(aj.)}$  acima de 0,99, a aplicabilidade dos modelos foi baseada no menor valor de  $\chi^2$ . Sendo assim, a equação de Langmuir indicou o melhor ajuste dos dados experimentais, seguido pelos modelos de Redlich-Peterson e Freundlich, respectivamente.



**Figura 7:** Isotermas de adsorção não lineares para o azul de metileno em PPC (massa do adsorvente = 0,2 g; volume da solução = 100 mL; pH natural = 6,35 e Temperatura = 25 °C).

**Tabela 5:** Parâmetros das isotermas de adsorção de MB pelo BC1 ( $Q_{max}$ , mg/g;  $K_L$ , L/mg;  $R_L$ , adimensional;  $K_{RP}$ , (mg/g)/(mg/L)<sup>1/n</sup>;  $n$ , adimensional;  $K_{RP}$ , L/g,  $\alpha_{RP}$ , mg/L;  $\beta$ , adimensional).

MODELOS	PARÂMETROS			ESTATÍSTICA		
Langmuir	$Q_{max}$	$K_L$		$R_L$	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	313,690 ± 8,292	0,035 ± 0,003		0,73–0,03	0,9919	99,1765
Freundlich	$K_F$	$n$		–	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	34,078 ± 6,952	2,575 ± 0,267			0,9417	716,2999
Redlich-Peterson	$K_{RP}$	$\alpha_{RP}$	$\beta$	–	$R^2_{(aj.)}$	$\chi^2$
	11,287 ± 1,608	0,036 ± 0,017	0,996 ± 0,063		0,9911	109,0726

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre uma superfície homogênea com sítios ativos disponíveis possuindo a mesma energia e que não existe interação entre as moléculas de adsorbato [17, 60].

De modo geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de  $Q_{max}$  e  $K_L$ . A constante de Langmuir,  $Q_{max}$ , representa a saturação da monocamada em equilíbrio quando a superfície do adsorvente é completamente coberta pela molécula do corante [58]. O valor de  $K_L$  corresponde à afinidade entre os sítios ativos na superfície do adsorvente e o adsorbato [61].

Nesse estudo, os valores de  $Q_{max}$  e  $K_L$  foram 313,69 mg/g e 0,035 L/mg, respectivamente. Além disso, as características essenciais da equação de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação  $R_L$ , a fim de verificar se a adsorção no sistema estudado é linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável ( $R_L > 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ).

Na variação de concentração estudada (10–900 mg/L), os valores de  $R_L$  entre 0,73 e 0,03 sugerem uma adsorção favorável e a diminuição dos valores com o aumento da concentração de MB indicam que a adsorção foi mais favorável em baixas concentrações [57].

A isoterma de Redlich-Peterson foi proposta considerando as limitações dos modelos de Langmuir e Freundlich [23], podendo ser aplicada para demonstrar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações de adsorbato e a sistemas homogêneos e heterogêneos [17].

Assim, esse modelo foi desenvolvido para melhorar o ajuste entre as isotermas de Langmuir e Freundlich, no qual o valor do parâmetro  $\beta$ , indica qual isoterma é preferível para o sistema, Langmuir ( $\beta = 1$ ) ou Freundlich (quando  $K_{RP}$  e  $\alpha_{RP} \gg 1$  e  $\beta = 1$ ). O valor de  $\beta = 0,996$  indica que os dados são explicados adequadamente pelo modelo de Redlich-Peterson, uma vez que o valor se encontra entre 0 e 1 [17]. Além disso, o valor de  $\beta$  próximo de 1 confirma que os dados de equilíbrio de adsorção de MB pela PPC podem ser explicados adequadamente pela equação de Langmuir.

**Tabela 6:** Comparação da capacidade de adsorção máxima em monocamada de MB pela PPC em relação a adsorventes de baixo custo reportados na literatura.

TIPO DE ADSORVENTE	AGENTE DE ATIVAÇÃO	$Q_{max}$ (mg/g)	REFERÊNCIA
Casca de milho	ZnCl <sub>2</sub>	462,96	[62]
Casca de ervilha	ZnCl <sub>2</sub>	246,91	[63]
Espiga de milho	Tratado com ácido cítrico	214,5	[64]
Madeira de acácia	KOH/CO <sub>2</sub>	210,21	[65]
Pele prata de café	–	313,69	Presente estudo
Casca de soja	–	169,90	[45]
Pó de folha de manga	–	156,00	[40]
Palha de milho	–	102,8	[41]
Casca de castanha do Pará	–	83,8	[43]
Bainha de palmito pupunha	–	50,9	[41]
Bagaço de cana-de-açúcar	–	49,26	[33]
Casca de batata	–	48,7	[59]
Casca de abacaxi	–	17,12	[66]

O valor de  $Q_{max}$  pode ser utilizado para comparar a eficiência de remoção de MB entre diferentes tipos de adsorventes [59]. A Tabela 6 mostra a comparação entre os valores de  $Q_{max}$  para diferentes tipos de resíduos agrícolas usados como adsorventes de baixo custo na remoção de MB de solução aquosa.

Neste estudo a PPC apresentou uma alta capacidade de adsorção de MB de 313,69 mg/g em comparação com outros tipos de resíduos agrícolas usados como bioadsorventes de baixo custo (como por exemplo, casca de soja, palha de milho, bagaço de cana-de-açúcar). Além disso, vale ressaltar que a PPC não passou por nenhum tipo de tratamento de ativação e as condições durante o processo de adsorção de MB não foram otimizadas e, mesmo assim, sua capacidade de adsorção foi superior a outros bioadsorventes que utilizaram agentes.

#### 4. CONCLUSÃO

No presente estudo, a pele prata de café (PPC), único resíduo gerado pelas indústrias de torrefação de café, foi avaliada quanto ao seu uso como bioadsorvente na remoção de azul de metileno (MB) de solução aquosa. As propriedades de adsorção da PPC foram investigadas por meio de estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção. A modelagem dos dados experimentais revelaram que o modelo de Elovich foi o que melhor ajustou os dados cinéticos ( $R^2_{(aj.)} = 0,999$ ;  $\chi^2 = 0,233$ ) para uma concentração inicial de MB de 200 mg/L. A taxa de adsorção inicial ( $\alpha$ ) calculada a partir do modelo foi de 2,405 mg/g.min, o que corrobora com a taxa de remoção de 91% de MB obtida no estágio inicial do processo (45 min). O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os dados de equilíbrio ( $R^2_{(aj.)} = 0,991$ ;  $\chi^2 = 99,17$ ) para uma concentração inicial de MB variando entre 10 e 900 mg/L. A capacidade de adsorção máxima ( $Q_{max}$ ) encontrada para a PPC foi de 313,69 mg/g e os valores de  $R_L$  entre 0,73 e 0,03 mostram que a adsorção de MB pela PPC foi favorável. Em comparação com outros tipos de bioadsorventes de baixo custo, a PPC apresentou uma alta capacidade de adsorção, o que demonstra o seu potencial uso como bioadsorvente para a remoção de corante catiônico de solução aquosa, uma vez que não passou por nenhum tratamento de ativação.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo revelaram que a PPC pode ser considerada um bioadsorvente eficaz e de baixo custo na remoção de corantes catiônicos de solução aquosa, tornando-a uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes e águas residuais, com potencialidades de aplicação para a remoção de outros tipos de contaminantes, como metais pesados catiônicos, ao mesmo tempo em que se apresenta como uma estratégia promissora para o gerenciamento dos resíduos das indústrias de torrefação de café.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Dr. Felipe de Souza Miranda responsável pelo Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP/ITA) (São José dos Campos/SP, Brasil), pela realização dos ensaios de FTIR e DRX. O primeiro autor também agradece ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Araxá/MG, Brasil) pela concessão da bolsa de estudo, ao Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho, do

Laboratório de Energia da Biomassa Florestal da UFLA – MG, pela realização do ensaio de CHNS-O. Agradecimentos também à empresa Araxaminas Ind. e Com. (Minas Gerais, Brasil) pelo fornecimento da pele prata de café. Agradecemos também às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SARDAR, M., MANNA, M., MAHARANA, M., *et al.*, “Remediation of dyes from industrial wastewater using low-cost adsorbents”, In: Inamuddin, M.I.A., Lichtfouse, E., Asiri, A.M. (eds), *Green adsorbents to remove metals, dyes and boron from polluted water*, v. 49, capítulo 15, Cham, Switzerland, Springer Nature Switzerland AG, 2021. doi: [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3\\_15](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_15).
- [2] FOGUEL, M.V., SOTOMAYOR, M.P.T., “Polímero Molecularmente Impresso (MIP) como fase sensora e como sorvente”, In: Zanoni, B., Yamanaka, H. (eds), *Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*, 1 ed., capítulo 12, São Paulo, Cultura Acadêmica, 2016.
- [3] HADI, P., SHARMA, S.K., MCKAY, G., “Removal of dyes from effluents using biowaste-derived adsorbents”, In: Sanjay, K., Sharma, F.R.S.C. (eds), *Green chemistry for dyes removal from wastewater: research trends and applications*, 1 ed., capítulo 5, Salem, Scrivener Publishing LLC, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/9781118721001.ch5>.
- [4] SHELKE, B.N., JOPALE, M.K., KATEGAONKAR, A.H., “Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: a review.”, *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 99, n. 7, pp. 100530, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jics.2022.100530>.
- [5] RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., *et al.*, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1–3, pp. 70–80, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>. PubMed PMID: 20044207.
- [6] MUSSATTO, S.I., “Generating biomedical polyphenolic compounds from spent coffee or silverskin”, In: Preedy, V. C. (ed), *Coffe in health disease prevention*, 1 ed., capítulo 11, London, Elsevier, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00011-5>.
- [7] ROCHA, F.C., GARCIA, R., FREITAS, A.W.P., *et al.*, “Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite”, *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 35, n. 5, pp. 2163–2171, 2006. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-35982006000700037>.
- [8] IRIONDO-DEHOND, A., IRIONDO-DEHOND, M., DEL CASTILLO, M.D., “Applications of compounds from coffee processing by-products”, *Biomolecules*, v. 10, n. 9, pp. 1219–1239, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/biom10091219>. PubMed PMID: 32825719.
- [9] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, *ASTM E872-82: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*, West Conshohocken, ASTM, 2019.
- [10] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, *ASTM E1755-01: Standard Test Method for Ash in Biomass*, West Conshohocken, ASTM, 2015.
- [11] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, *ASTM D1107-96: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood*, West Conshohocken, ASTM, 2013.
- [12] VEIGA, T.R.L.A., LIMA, J.T., DESSIMONI, A.L.A., *et al.*, “Different plant biomass characterizations for biochar production”, *Cerne*, v. 23, n. 4, pp. 529–536, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/01047760201723042373>.
- [13] AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, *ASTM D1106-96: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood*, West Conshohocken, ASTM, 2013.
- [14] GOLDSCHMID, O., “Ultraviolet spectra”, In: Sarkanem, K.V., Ludwig, G.C. (eds), *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, New York, J. Wiley Interprice, pp. 241–296, 1971.
- [15] MALAVOLTA, E., VITTI, G.C., OLIVEIRA, S.A., *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*, Piracicaba, Potafos, 1997.
- [16] REGALBUTO, J.R., ROBLES, J.O., *The engineering of Pt/carbon catalyst preparation*, Chicago, Univ. Illinois, pp. 14, 2004.
- [17] TRAN, H.N., YOU, S.J., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., *et al.*, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review”, *Water Research*, v. 120, pp. 88–116, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>. PubMed PMID: 28478298.
- [18] LAGERGREN, S., “About the theory of so-called adsorption of soluble substances”, *Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, pp. 1–39, 1898.

- [19] BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G., “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites”, *Water Research*, v. 18, n. 12, pp. 1501–1507, 1984. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- [20] ROGINSKY, S., ZELDOVICH, Y.B., “The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide”, *Acta Phys. Chem. USSR*, v. 1, n. 554, pp. 2019, 1934.
- [21] LANGMUIR, I., “Adsorption of gases on glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, pp. 1361–1403, 1918. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [22] FREUNDLICH, H., “Über die adsorption in lösungen”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57, pp. 385–471, 1906.
- [23] REDLICH, O., PETERSON, D.L., “A useful adsorption isotherm”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, pp. 1024, 1959. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/j150576a611>.
- [24] HALL, K.R., EAGLETON, L.C., ACRIVOS, A., *et al.*, “Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 5, n. 2, pp. 212–223, 1966. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/i160018a011>.
- [25] WORCH, E., “Adsorption equilibrium I: General aspects and single-solute adsorption”, In: Worch, E. (ed), *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling*, chapter 3, Berlin, Boston, De Gruyter, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1515/9783110240238.41>.
- [26] BALLESTEROS, L.F., TEIXEIRA, J.A., MUSSATTO, S.I., “Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin”, *Food and Bioprocess Technology*, v. 7, n. 12, pp. 3493–3503, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>.
- [27] YANG, H., YAN, R., CHEN, H., *et al.*, “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, v. 86, n. 12–13, pp. 1781–1788, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
- [28] UCHIMIYA, M., CHANG, S., KLASSON, K., “Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, n. 1–3, pp. 432–441, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063>. PubMed PMID: 21489689.
- [29] DING, W., DONG, X., IME, I.M., *et al.*, “Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochar”, *Chemosphere*, v. 105, pp. 68–74, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.042>. PubMed PMID: 24393563.
- [30] PATIRANA, C., ZIYATH, A.M., JINADASA, K.B.S.N., *et al.*, “Quantifying the influence of surface physico-chemical properties of biosorbents on heavy metal adsorption”, *Chemosphere*, v. 234, pp. 488–495, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.074>. PubMed PMID: 31229709.
- [31] DEL POZO, C., REGO, F., YANG, Y., *et al.*, “Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process”, *Fuel Processing Technology*, v. 214, pp. 106708, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106708>.
- [32] WANG, Y., LIU, R., “Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution”, *Fuel Processing Technology*, v. 160, pp. 55–63, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.019>.
- [33] KERROU, M., BOUSLAMTI, N., RAADA, A., *et al.*, “The use of sugarcane bagasse to remove the organic dyes from wastewater”, *International Journal of Analytical Chemistry*, v. 2021, pp. 5570806, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2021/5570806>. PubMed PMID: 34257663.
- [34] JAWAD, A.H., HUM, N.N.M.F., FARHAN, A.M., *et al.*, “Biosorption of methylene blue dye by rice (*Oryza sativa* L.) straw: adsorption and mechanism study”, *Desalination and Water Treatment*, v. 190, pp. 322–330, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020.25644>.
- [35] TANG, R., DAI, C., LI, C., *et al.*, “Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural residue walnut shell: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies”, *Journal of Chemistry*, v. 2017, pp. 1–10, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2017/8404965>.
- [36] WORCH, E., “Adsorbents and adsorbent characterization”, In: Worch, E. (ed), *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes and modeling*, capítulo 2, Berlin, Boston, De Gruyter, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1515/9783110240238.11>.
- [37] DUBEY, S., GUSAIN, D., SHARMA, Y.C., *et al.* “Adsorbents: classification, characteristics, chemical nature, and interaction with contaminants”, In: Gusain, D., Bux, F. (eds), *Batch adsorption process metals and anions for remediation of contaminated water*, capítulo 2, Boca Raton, CRC Press, 2021.

- [38] SALAZAR-RABAGO, J.J., LEYVA-RAMOS, R., RIVERA-UTRILLA, J., *et al.*, “Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: effect of operating conditions”, *Sustainable Environment Research*, v. 27, n. 1, pp. 32–40, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2016.11.009>.
- [39] GIRALDO, S., ROBLES, I., GODÍNEZ, L.A., *et al.*, “Experimental and theoretical insights on methylene blue removal from wastewater using an adsorbent obtained from the residues of the orange industry”, *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 26, n. 15, pp. 4555, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26154555>. PubMed PMID: 34361706.
- [40] UDDIN, M.T., RAHMAN, M.A., RUKANUZZAMAN, M., *et al.*, “A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions”, *Applied Water Science*, v. 7, n. 6, pp. 2831–2842, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-017-0542-4>.
- [41] HONORATO, A.C., MACHADO, J.M., CELANTE, G., *et al.*, “Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 7, pp. 705–710, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>.
- [42] OLIVEIRA, F.M., COELHO, L.M., MELO, E.I., “Evaluation of the adsorption process using green coconut mesocarp for removal of methylene blue dye”, *Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.
- [43] GEORGIN, J., MARQUES, B.S., PERES, E.C., *et al.*, “Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*)”, *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 77, n. 5–6, pp. 1612–1621, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2018.041>. PubMed PMID: 29595163.
- [44] JAWAD, A.H., ABDULHAMEED, A.S., “Statistical modeling of methylene blue dye adsorption by high surface area mesoporous activated carbon from bamboo chip using KOH-assisted thermal activation”, *Energy, Ecology & Environment*, v. 5, n. 6, pp. 456–469, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s40974-020-00177-z>.
- [45] CUSIOLI, L.F., QUESADA, H.B., BAPTISTA, A.T., *et al.*, “Soybean hulls as a low-cost biosorbent for removal of methylene blue contaminant”, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 39, n. 2, pp. e13328, 2019.
- [46] SANTOS, L.B., STRIEBECK, M.V., CRESPI, M.S., *et al.*, “Characterization of biochar of pine pellet”, *Journal of Thermal Analysis*, v. 122, n. 1, pp. 21–32, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4740-8>.
- [47] WANG, S., GAO, B., ZIMMERMAN, A.R., *et al.*, “Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass”, *Chemosphere*, v. 134, pp. 257–262, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.062>. PubMed PMID: 25957037.
- [48] ZHAO, S., TA, N., WANG, X., “Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material”, *Energies*, v. 10, n. 9, pp. 1293, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/en10091293>.
- [49] JOHNSTON, C.T., “Biochar analysis by Fourier-transform infra-red spectroscopy”, In: Singh, B., Camps-Arbestain, M., Lehmann, J. (eds), *Biochar: a guide to analytical methods*, 1 ed., capítulo 18, Boca Raton, CRC Press/Taylor and Francis Group, 2017.
- [50] SUBRATTI, A., VIDAL, J.L., LALGEE, L.J., *et al.*, “Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of *Cedrela odorata* L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 21, pp. 100421, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2021.100421>.
- [51] KWOCZYNSKI, Z., ČMELÍK, J., “Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process”, *Journal of Cleaner Production*, v. 280, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124302>.
- [52] AHMAD, R.K., SULAIMAN, S.A., YUSUP, S., *et al.*, “Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production”, *Ain Shams Engineering Journal*, v. 13, n. 1, pp. 101499, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2021.05.013>.
- [53] Brito, S.M.O., ANDRADE, H.M.C., SOARES, L.F., *et al.*, “Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and índigo carmine from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1–3, pp. 84–92, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>. PubMed PMID: 19781853.

- [54] YUAN, J.-H., XU, R.-K., ZHANG, H., “The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures”, *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, pp. 3488–3497, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.018>. PubMed PMID: 21112777.
- [55] ROUSHANI, M., SAEDI, Z., BAGHELANI, Y.M., “Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH<sub>2</sub> metal organic framework”, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 7, pp. 89–96, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2017.01.003>.
- [56] NAIDU, A., CHADRABRABHA, M.N., KANAMADI, R.D., *et al.*, “Adsorption of methylene blue and amaranth on tamarind pod shells”, *Journal of Biochemical Technology*, v. 3, n. 5, pp. 189–192, 2014.
- [57] HOSSEINI, S., CHOONG, T.S.Y., HAMID, M., “Adsorption of a cationic dye from aqueous solution on mesoporous carbon-based honeycomb monolith”, *Desalination and Water Treatment*, v. 49, n. 1–3, pp. 326–336, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.719359>.
- [58] CHENG, G., SUN, L., JIAO, L., *et al.*, “Adsorption of methylene blue by residue biochar from coprolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust”, *Desalination and Water Treatment*, v. 51, n. 37–39, pp. 7081–7087, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.773265>.
- [59] ALFREDO, A.P.C., GONÇAVELS, G.C., LOBO, V.S., *et al.*, “Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo”, *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 6, pp. 1909–1920, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150112>.
- [60] SINGH, J.K., VERMA, N., “Theory, molecular, mesoscopic simulations, and experimental techniques of aqueous phase adsorption”, In: Singh, J.K., Verma, N. (eds), *Aqueous phase adsorption: theory, simulations, and experiments*, 1. ed., capítulo 1, Boca Raton, Taylor & Francis/CRC Press, 2019.
- [61] MELO, D.Q., LIMA, A.C.A., BARROS, A.L., *et al.*, “Equilíbrio de adsorção”, In: Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., *et al.* (eds), *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2. ed., capítulo 2, Fortaleza, Imprensa Universitária, 2020.
- [62] ADEGOKE, K.A., BELLO, O.S., “Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents”, *Water Resources and Industry*, v. 12, pp. 8–24, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>.
- [63] GEÇGEL, Ü., ÖZCAN, G., GÜRPINAR, G.Ç., “Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*)”, *Journal of Chemistry*, v. 2013, pp. 614083, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/614083>.
- [64] JIN, Y., ZHANG, Y., LÜ, Q., *et al.*, “Biosorption of methylene blue by chemically modified cellulose waste”, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Science Editor*, v. 29, n. 4, pp. 817–823, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-014-1003-7>.
- [65] YUSOP, M.F.M., AHMAD, M.A., ROSLI, N.A., *et al.*, “Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: optimization and batch studies”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 14, n. 6, pp. 103122, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103122>.
- [66] ANTUNES, E.C.E.S., PEREIRA, J.E.S., FERREIRA, R.L.S., *et al.*, “Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural”, *Holos*, v. 3, pp. 81–97, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2018.5334>.