Artigo

Uso do Resíduo Orgânico de Cápsulas de Café na Adsorção de Íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II) em Sistemas Aquosos

Muniz, J. S.; Siqueira, A. G.; Oliveira, J. A. N.; Ferreira, M. M.; Alves, V. N.*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (6), 1389-1397. Data de publicação na Web: 17 de Setembro de 2020

<http://rvq.sbq.org.br>

Use of Organic Waste from Coffee Capsules in the Adsorption of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) Ions in Aqueous Systems

Abstract: The present work aims to use organic residues of coffee capsules as adsorbent material for adsorption of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) ions in aqueous systems. In order to know the properties of the adsorbent, it was subjected to characterization by dispersive energy X-ray fluorescence (EDXRF), Absorption Spectroscopy in the Infrared Region (IR) and determination of pH at the Zero Charge Point (pHPCZ). The analysis by EDXRF after the adsorption procedure revealed an increase in the intensity of the peaks related to the copper and the appearance of peaks related to the cobalt and nickel. The IR spectra showed bands referring to the main functional groups present in the organic residue of coffee capsules. pHPCZ revealed a neutral surface in a range of 6 to 8. The factors that influence the adsorption process, such as pH, adsorbent mass and adsorption time, were evaluated in a univariate manner, with the optimal values of 9, 80 mg and 60 minutes being obtained, respectively. The kinetic evaluation of the adsorption process was performed, indicating that the Ni(II) and Co(II) ions were better adjusted to the Avrami model, the Cd(II) ion to the pseudo-second order model and the Cu(II) ion fit the Avrami and pseudo-second order models, which can be explained by both.

Keywords: Adsorption; metals; coffee capsules.

Resumo

O presente trabalho visa utilizar resíduos orgânicos de cápsulas de café como material adsorvente para adsorção dos íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II) em sistemas aquosos. A fim de conhecer as propriedades do adsorvente, o mesmo foi submetido à caracterização por Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDXRF), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e determinação do pH no Ponto de Carga Zero (pHPCZ). A análise por EDXRF após o procedimento de adsorção revelou um aumento na intensidade dos picos referentes ao cobre e o surgimento de picos referentes cobalto e níquel. Os espectros de IV mostraram bandas referentes aos principais grupos funcionais presentes no resíduo orgânico de cápsulas de café. O pHPCZ revelou uma superfície neutra em uma faixa de 6 a 8. Os fatores que influenciam o processo de adsorção, como pH, massa de adsorvente e tempo de adsorção, foram avaliados de forma univariada, sendo obtido os valores ótimos de 9, 80 mg e 60 minutos, respectivamente. A avaliação cinética do processo de adsorção foi realizada, indicando que os íons Ni(II) e Co(II) se ajustaram melhor ao modelo de Avrami, o íon Cd(II) ao modelo de pseudo-segunda ordem e o íon Cu(II) se ajustou aos modelos de Avrami e pseudo-segunda ordem, podendo ser explicado por ambos.

Palavras-chave: Adsorção; íons metálicos; cápsulas de café.

* Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química, CEP 75704-020, Catalão-GO, Brasil.

Uso do Resíduo Orgânico de Cápsulas de Café na Adsorção de Íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II) em Sistemas Aquosos

Jussara dos Santos Muniz, Alêssa Gomes Siqueira, Jordana de Assis Nunes Oliveira, Marina Mesquita Ferreira, Vanessa Nunes Alves*

Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Química, CEP 75704-020, Catalão-GO, Brasil.

*vanessanalves@gmail.com

Recebido em 16 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 07 de Agosto de 2020.

1. Introdução

2. Metodologia

- 2.1. Preparação do adsorvente
- 2.2. Caracterização do adsorvente
- 2.3. Estudo de pH
- 2.4. Avaliação do tempo no processo de adsorção e cinética de adsorção
- 2.5. Estudo da massa de adsorvente

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Caracterização do adsorvente
- 3.2. Estudo do pH
- 3.3. Avaliação do tempo no processo de adsorção e cinética de adsorção
- 3.4. Estudo da massa

4. Conclusão

1. Introdução

A preocupação com o meio ambiente tem se tornado cada vez maior nos últimos anos, principalmente devido ao aumento de atividades antropogênicas, tais como atividades industriais, e de mineração, dentre outras.¹

A diminuição da quantidade de resíduos gerados nas diversas atividades seria um meio de diminuir consideravelmente o impacto ambiental.²

Mesmo estando em concentrações baixas, alguns resíduos químicos podem causar danos à saúde e ao meio ambiente, já que o efeito de

algumas substâncias presentes nesses resíduos pode ser acumulado no organismo, levando inclusive à letalidade.^{2,3}

Os resíduos contendo metais tóxicos são considerados entre os mais prejudiciais para o meio ambiente e seres humanos.²

Alguns metais como o sódio, zinco, ferro, magnésio e o cálcio são essenciais para a realização de algumas funções fisiológicas dos seres vivos, entretanto, quando em grandes concentrações podem ocasionar doenças. Existem ainda alguns metais que não possuem nenhuma função fisiológica nos organismos vivos e que podem ser absorvidos com facilidade e bioacumulados. Esses

metais merecem uma atenção especial por serem altamente tóxicos.⁴

O cádmio apresenta grande aplicabilidade na indústria de pigmentos, além de também ser encontrado em alguns fungicidas. Seus compostos são considerados carcinogênicos, além de estar relacionado a outros diversos processos patológicos.⁵

O cobalto é fundamental na prevenção e no tratamento da anemia. A ingestão de 0,16 a 1,0 mg de cobalto por kg de massa corporal pode aumentar a produção de glóbulos vermelhos, além de melhorar a absorção de ferro pelo organismo. Por outro lado, o excesso do mesmo no organismo pode causar efeitos tóxicos.⁶

O níquel possui diversas aplicações na indústria, principalmente na metalurgia. A EPA (Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos estabeleceu limites de níquel para água residuais em torno de 2,0 mg L⁻¹.⁷

Existe normalmente uma ampla diferença entre níveis deficientes e níveis tóxicos de cobre para mamíferos. A ingestão continuada de Cobre em níveis acima das exigências dietéticas conduz a um acúmulo gradativo do elemento em vários tecidos, principalmente no fígado, e eventualmente leva à intoxicação.⁸

Diferentes alternativas para o tratamento desse tipo de resíduo vêm sendo empregadas, podendo ser citadas a precipitação (utilizando algum produto químico), a troca iônica (empregando resinas sintéticas de troca iônica), processo de separação por membranas (em que se utilizam membranas sintéticas porosas como filtros) e o tratamento eletroquímico (corrente elétrica para desestabilizar os contaminantes no meio aquoso).²

Nem sempre esses processos se tornam viáveis, pois podem apresentar alto custo, sendo necessário o desenvolvimento de novos processos para o tratamento desses resíduos.

Nesse sentido, pode-se considerar o processo de adsorção como uma alternativa, desde que se utilizem adsorventes de baixo custo, como os bioadsorventes, por apresentarem vantagens em relação aos comerciais, visto que são renováveis, de fácil biodegradabilidade e elevada eficiência.⁹

Assim, considerando-se que o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de café do mundo, gerando, conseqüentemente, um enorme montante de resíduos, tais como os resíduos PVA (preto, verde e ardido) dos grãos e principalmente a borra e casca de café,¹⁰ esses materiais tornam-se excelentes candidatos a adsorventes naturais.

Além disso, esses materiais possuem em sua composição moléculas de hemicelulose, celulose e lignina, que se constituem em sítios possíveis para a adsorção de íons metálicos.¹¹

Outro tipo de resíduo gerado a partir do consumo de café, dá-se através das cápsulas de café, que ganharam popularidade a partir da década de 1990.

Criadas por Eric Favre, se baseiam em cápsulas produzidas em plástico e alumínio que proporcionam o consumo rápido e individual de doses de café por meio de máquinas próprias para o manuseio das cápsulas.¹²

No Brasil, a venda de cápsulas chegou a R\$ 1,443 bilhão em 2015 e estima-se que o valor pode alcançar até R\$ 3,5 bilhões em 2020, indicando a consolidação desse mercado no país.¹²

Por outro lado, tem-se uma grande reflexão dos consumidores acerca do alto valor das cápsulas e o destino delas, sem o cuidado no descarte ou reutilização.¹²

Assim, visando contribuir com o processo de reciclagem e conseqüentemente com o meio ambiente, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial dos resíduos orgânicos de cápsulas de café como material adsorvente para adsorção de íons metálicos.

2. Metodologia

2.1. Preparação do adsorvente

Os resíduos orgânicos das cápsulas de café, utilizados em todos os procedimentos foram provenientes de cápsulas de café puro. O resíduo foi retirado das cápsulas, lavado com água deionizada, e colocado sob agitação durante 30 min a 150 rpm em mesa agitadora, Nova Ética (São Paulo, Brasil). Posteriormente o material foi filtrado e seco a temperatura ambiente.

2.2. Caracterização do adsorvente

O adsorvente obtido foi caracterizado antes e após o processo de adsorção.

A análise da composição inorgânica do resíduo de café foi realizada por meio da técnica de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDXRF), modelo Shimadzu 7000 (Tóquio, Japão), com energia de 0 a 40 keV com um canal de leitura de alumínio-urânio.

A identificação dos grupos funcionais presentes no material foi realizada através da caracterização por espectroscopia de infravermelho. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr na proporção de 100:1(KBr:amostra) e analisadas em um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR modelo IR Prestige 21 (Tóquio, Japão), com transformada de Fourier, sendo irradiadas na região de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

Para a determinação do pHPCZ, misturou-se 50 mg do adsorvente com 10 mL de água deionizada, sendo o pH inicial ajustado de 1 até 12, e o pH final determinado após 24 h de repouso.¹³ O pH foi ajustado adicionando 1,0 mol L^{-1} de HNO_3 ou NaOH .

2.3. Estudo de pH

Para verificar a influência do pH na adsorção dos íons metálicos, foram preparadas soluções multielementares contendo os íons Cu(II) , Co(II) , Ni(II) e Cd(II) , cada um na concentração de 1,0 mg L^{-1} . As soluções tiveram seus valores de pH ajustados para 1, 7 e 9, utilizando-se HNO_3 ou NaOH . Posteriormente, 50 mg do adsorvente foram colocadas em contato com 5,0 mL da solução multielementar. A mistura foi submetida a agitação em mesa agitadora durante 30 minutos a 150 rpm. Logo após, foi filtrada utilizando um pequeno pedaço de algodão contido no interior de um funil de vidro e o sobrenadante foi levado para análise por Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

2.4. Avaliação do tempo no processo de adsorção e cinética de adsorção

A influência do tempo de agitação na adsorção dos íons Cu(II) , Co(II) , Ni(II) e Cd(II) foi avaliada em triplicata colocando-se 50 mg do adsorvente em contato com 20 mL da solução multielementar na concentração de 1,0 mg L^{-1} . O pH da solução foi ajustado em 9, garantindo um comprometimento entre as cargas superficiais do adsorvente e carga dos íons presentes. A mistura foi mantida sob agitação à 150 rpm nos tempos de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 120 minutos. Após cada tempo, a mistura foi filtrada e o sobrenadante levado para análise por FAAS. Os dados obtidos neste experimento foram avaliados através do método não-linear aplicado aos modelos cinéticos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

2.5. Estudo da massa de adsorvente

Para esse estudo, 20 mL de solução multielementar contendo os íons Cu(II) , Co(II) , Ni(II) e Cd(II) na concentração de 1,0 mg L^{-1} , em pH 9 foram colocadas em contato com 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 200 e 300 mg do adsorvente. As misturas foram agitadas a 150 rpm durante 30 minutos e em seguida filtradas e o sobrenadante levado para análise por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do adsorvente

A análise realizada no resíduo de café puro por EDXRF, técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra de forma qualitativa.¹⁴ O trabalho publicado por Cid & Pena (2016) apontou a presença de Br, Fe, Cu e Mn antes do processo de adsorção, elementos naturalmente encontrados no café.¹⁵

O resíduo de café puro após o processo de adsorção também foi analisado a fim de verificar a adsorção efetiva dos íons metálicos. No espectro obtido (Figura 1), observou-se um aumento na intensidade do pico referente ao cobre, além do surgimento de picos referentes aos elementos cobalto e níquel.

Para elucidação dos grupos funcionais presentes no resíduo de café, são apresentados na Figura 2 os espectros de absorção no infravermelho do café puro e do café após ser utilizado no procedimento de adsorção dos íons metálicos.

O resíduo contido nas cápsulas de café, pode ser definido como borra de café. Um subproduto cuja composição contém substâncias de interesse alimentar e industrial. Com teores razoáveis de N, P e K, além de um grande percentual de matéria orgânica.¹⁶ Devido ao alto teor de compostos químicos insolúveis no café torrado, a borra do café apresenta em sua composição polissacarídeos (8,6-9% de celulose e 37-38% de hemicelulose), fibra dietética (30-47%) e lipídeos (24-30%).¹⁷

Nos espectros apresentados, verifica-se a presença de uma banda característica de função

Figura 1. Espectro de EDXRF obtido após o processo de adsorção

Figura 2. Espectros de FT-IR para o material adsorvente antes e após o procedimento de adsorção dos íons metálicos

oxigenada, geralmente entre 3000 e 3500 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença de água no material.¹⁸ A banda encontrada na região entre 1710 a 1760 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O, característico de ésteres e ácidos carboxílicos, presentes nas substâncias constituintes da borra de café. Enquanto a banda entre 1180 a 1280 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento de ligações C-N, presentes em traços de cafeína, teofilina, teobromina, dentre outros.¹⁷

Algumas pequenas alterações podem ser observadas no espectro do material após o procedimento de adsorção, entretanto não é

possível atribuir nenhum pico a ligações entre grupos funcionais presentes nas estruturas dos diversos constituintes da borra de café, e os íons metálicos adsorvidos, uma vez que essas bandas seriam observadas em uma faixa não compreendida na janela espectral utilizada.¹⁷

A carga elétrica superficial do material adsorvente foi avaliada através do estudo de pH_{PCZ} na faixa de pH de 1 a 12. A superfície do adsorvente contém grupos que são protonados ou desprotonados de acordo com a acidez da solução em que é colocado. O pH em que esses grupos estão neutros é chamado de ponto de carga zero

(PCZ). Assim, foi possível verificar que o resíduo de café apresentou carga superficial nula na faixa de 6 a 8. Em valores de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente está preferencialmente carregada por cargas positivas, atraindo principalmente ânions, já em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente está preferencialmente carregada por cargas negativas, atraindo principalmente cátions.¹⁹

3.2. Estudo do pH

A adsorção dos íons pelo resíduo de café foi primeiramente avaliada em função do pH do meio, utilizando soluções multielementares de concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em valores de pH iguais a 1, 7 e 9, contendo os íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II). A Figura 3 representa as porcentagens de adsorção obtidas em cada um dos valores de pH avaliados.

O pH é um dos parâmetros mais importantes que afeta diretamente qualquer adsorção. Esta propriedade está relacionada com o domínio ácido-base de vários grupos funcionais que se encontram na superfície dos adsorventes. A adsorção com valores de pH crescentes pode ser explicada por meio da competição entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.²⁰

De acordo com os resultados obtidos para avaliação do pH_{PCZ} , à medida que o pH da solução aumenta, o número de sítios disponíveis carregados positivamente diminui e o número de sítios negativos aumenta significativamente.

Assim, em valores de pH ácidos, pequenas porcentagens de adsorção são observadas para os íons Ni(II), Co(II) e Cu(II), enquanto o íon cádmio não apresenta adsorção. Sendo que à medida que o pH aumenta, maiores porcentagens de adsorção são observadas. Em pH 9 foram observadas porcentagens de adsorção de 90,2%; 91,8%; 63,2% e 97,2% para os íons Ni(II), Cd(II) e Co(II) e Cu(II) respectivamente.

Nessas condições tem-se os íons cobre e cádmio carregados positivamente^{21,22} podendo ser um indicativo de que esteja ocorrendo interações iônicas entre as espécies e o material adsorvente. O mesmo possivelmente também ocorre com os íons Ni e Co.

3.3. Avaliação do tempo no processo de adsorção e cinética de adsorção

Após a escolha do melhor pH para adsorção dos íons, a influência do tempo de agitação no potencial de adsorção foi avaliado utilizando solução multielementar contendo os íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II) cada um na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em pH 9. A Figura 4 representa o efeito do tempo de agitação na adsorção dos íons estudados.

Pode ser observado que a adsorção aumenta com o aumento no tempo de agitação, atingindo o equilíbrio em torno de 60 minutos.

O tempo de agitação é um fator importante que indica o comportamento cinético da adsorção. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami são usados com

Figura 3. Estudo da porcentagem de adsorção para cada íon metálico em função da variação do pH

Figura 4. Estudo da porcentagem de adsorção de cada íon metálico em função do tempo de agitação

maior frequência para determinar o mecanismo controlador do processo de adsorção.²³

O modelo de pseudo-primeira ordem indica a influência da fisissorção, e está baseado na suposição de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente.²⁴ O modelo de pseudo-segunda ordem indica um processo por quimissorção, associado a ligações químicas, indicando o compartilhamento de elétrons entre átomos presentes nos sítios ativos do adsorvente e os íons envolvidos.²⁵ O modelo de Avrami considera que o mecanismo cinético de adsorção é de ordens múltiplas, indicando que o processo de adsorção se alterna entre uma cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo essa variação dependente da concentração inicial e do tempo de adsorção.^{26,27}

As formas não-lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami são representadas de acordo com as Equações (1), (2) e (3) a seguir:²⁸

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

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

$$q_t = q_e (1 - e^{-(kAVt)^{nAV}}) \quad (3)$$

A partir dos valores de tempo e quantidade adsorvida para cada íon, foram avaliados os modelos cinéticos citados. O software OriginPro 8 foi utilizado para o ajuste não linear dos dados.

O ajuste a cada um dos modelos foi avaliado em função do coeficiente de determinação (R^2) e do valor de qui-quadrado (X^2) (Equação 4). Considerando que para curvas não-lineares, um bom ajuste pode ser obtido com valores de R^2 superiores a 0,85. Para o X^2 , quanto menor for o seu valor, menor será a diferença entre os valores de q experimental e de q calculado pelos modelos.²⁹

$$X^2 = \sum [(q_{i\text{ experimental}} - q_{\text{modelo}})^2 / q_{\text{modelo}}] \quad (4)$$

Os melhores resultados de R^2 e X^2 para os íons Ni(II) e Co(II) foram obtidos quando estes foram ajustados ao modelo de Avrami. Sendo $R^2 = 0,9747$ e $X^2 = 3,2066 \cdot 10^{-10}$ para os íons Ni(II) e $R^2 = 0,9811$ e $X^2 = 8,4097 \cdot 10^{-11}$ para os íons Co(II). O que indica que ambos seguem uma cinética de adsorção de ordens múltiplas.

A adsorção do íon Cd(II) pode ser melhor explicada pelo modelo matemático de pseudo-segunda ordem, com valores de R^2 igual a 0,9931 e X^2 igual a $2,3108 \cdot 10^{-11}$, indicando que a interação entre o adsorvente e o analito pode estar relacionada com o compartilhamento e/ou com a troca de elétrons entre átomos presentes na superfície do adsorvente e o íon metálico.³⁰ Para o íon Cu(II), valores de R^2 acima de 0,91, foram observados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, indicando que a cinética de adsorção para este íon pode ser explicado por ambos os modelos testados.

Figura 5. Estudo da porcentagem de adsorção de cada íon metálico em função da massa de adsorvente

3.4. Estudo da massa

Outra variável que possivelmente afeta o sistema é a quantidade de massa de adsorvente. A solução multielementar contendo os íons Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II) na concentração de 1,0 mg L⁻¹, em pH 9, foi colocada em agitação por 60 min com diferentes quantidades de adsorvente, sendo estas: 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 200 e 300 mg. A Figura 5 representa o efeito da massa de adsorvente sobre a adsorção de Cu(II), Co(II), Ni(II) e Cd(II).

Foi possível verificar que as porcentagens de adsorção aumentam de acordo com o aumento da massa de adsorvente, e ao serem utilizados 80 mg de adsorvente as porcentagens de adsorção não variam significativamente, se mantendo praticamente constantes, com exceção do íon níquel, que apresenta queda na porcentagem de adsorção em maiores massas. De maneira geral, o comportamento observado, pode ser devido ao fato de que a quantidade de sítios disponíveis passa a ser maior que a quantidade de adsorvato presente em maiores massas, indicando o equilíbrio.

4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, os resíduos orgânicos das cápsulas de café apresentaram bons resultados para adsorção frente aos íons Cu(II),

Co(II), Ni(II) e Cd(II) podendo ser considerado um adsorvente em potencial para adsorção de íons metálicos contidos em soluções aquosas, se tratando de um adsorvente natural de fácil obtenção, baixo custo, além de contribuir para a química verde.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o suporte da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Brasil – Código de financiamento 001. Os autores agradecem o apoio das agências de fomento: CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Gonçalves Júnior, A. C.; Rubio, F.; Meneghel, A. P.; Coelho, G. F.; Dragunski, D. C.; Strey, L. The use of *Crambe abyssinica* seeds as adsorbent in the removal metals from waters. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, 17, 306. [CrossRef]
- ² Queiroga, J. S.; Barbalho, B. C. Recuperação de cobre a partir de resíduos gerados nas aulas práticas de química no ensino médio. *Holos* **2018**, 2, 128. [CrossRef]
- ³ Souza, V. L. B.; Lima, V.; Hazin, C. A.; Fonseca, C. K. L.; Santos, S. O. Biodisponibilidade de metais-traços em sedimentos: uma revisão. *Brazilian Journal of Radiation Sciences* **2015**, 3, 1. [CrossRef]

- ⁴ Luo, H.; Zhang, S.; Li, X.; Liu, X.; Xu, Q.; Liu, J.; Wang, Z. Tannic acid modified Fe₃O₄ core-shell nanoparticles for adsorption of Pb²⁺ and Hg²⁺. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, 72, 163. [CrossRef]
- ⁵ Marquardt, H.; Schafer, S.; McClellan, R. O.; Welsch, F.; *Toxicology*, Academic Press: San Diego, 1999. [Link]
- ⁶ Hemmerlin, M.; Mermet, J. M. Determination of elements in polymers by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: effect of the laser beam wavelength, energy and masking on the ablation threshold and efficiency. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1996**, 51, 579. [CrossRef]
- ⁷ US EPA - Guidelines for Water Reuse. EPA/625/R-04/108, US Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA, 2004. [Link]
- ⁸ McDowell, L. R.; *Minerals in animal and human nutrition*, Academic Press: San Diego, 1992. [Link]
- ⁹ Fleck, L.; Tavares, M. H. F.; Eyng, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. *Revista EIXO* **2013**, 2, 39. [CrossRef]
- ¹⁰ Bandoz, T. T.; *Activated carbono surfaces in environmental remediation*, Elsevier: Amsterdã, 2006. [Link]
- ¹¹ Feizi, M.; Jalali, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 54, 125. [CrossRef]
- ¹² Pintarelli, C. Imposto de importação e tutela ao meio ambiente: Uma análise do café em cápsula. *Revista da AGU* **2017**, 16, 129. [CrossRef]
- ¹³ Balistrieri, L. S.; Murray, J. W. The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science* **1998**, 281, 788. [CrossRef]
- ¹⁴ Carvalho, G. G. A.; Guerra, M. B. B.; Adame, A.; Nomura, C. S. N.; Oliveira, P. V.; Carvalho, H. W. P.; Santos Junior, D.; Nunes, L. C.; Krug, F. J. Recent advances in LIBS and XRF for the analysis of plants. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2018**, 33, 911. [CrossRef]
- ¹⁵ CID, C.; PEÑA, M. P. Coffee: Anlysis and Composition. *Encyclopedia of food and health* **2016**, 225. [CrossRef]
- ¹⁶ Brito, A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, 2013. [Link]
- ¹⁷ Durán, C. A. A.; Tsukui, A.; Santos, F. K. F.; Martinez, S. T.; Bizzo, H. R.; Rezende, C. M. Café: Aspectos gerais e seu aproveitamento para além da Bebida. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 1. [CrossRef]
- ¹⁸ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6a ed., Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2006.
- ¹⁹ Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A. de; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014. [Link]
- ²⁰ Marques, T.; Alves, V. N.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M. Assesment of the use of Moringa oleifera seeds for removal of manganese ions from aqueous systems. *Bioresource Technology* **2013**, 8, 2738. [Link]
- ²¹ Paganini, P. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2007. [Link]
- ²² Xu, D.; Tan, X.; Chen, C.; Wang, X. Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon anotubes. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154, 407. [CrossRef]
- ²³ Rocha, O. R. S.; Nascimento, G. E.; Campos, N. F.; Silva, V. L.; Duarte, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova* **2012**, 35, 1369. [CrossRef]
- ²⁴ Moreira, J. V. I.; Sousa, R. B.; Morais, L. N.; Borba, R. D.; Xavier, G. R.; Signini, R. Avaliação da Adsorção de Íons Níquel(II) e Cádmio(II) em Quitosana, Quitosana Reticulada e Carboximetilquitosana Reticulada. *Revista Virtual de Química* **2019**, 11, 237. [CrossRef]
- ²⁵ Hoppen, M. I.; Carvalho, K. Q.; Ferreira, R. C.; Passig, F. H.; Pereira, I. C.; Rizzo-Domingues, R. C. P.; Lenzi, M. K.; Bottini, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, 7, 12. [CrossRef]
- ²⁶ Lopes, E. C. N.; Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 263, 542. [CrossRef]
- ²⁷ Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Kunita, M. H.; Silva, T. L.; Almeida, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* **2011**, 168, 722. [CrossRef]
- ²⁸ Shirani, Z.; Santhosh, C.; Iqbal, J.; Bhatnagar, A. Waste *Moringa oleifera* seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. *Journal of Environmental Management*, **2018**, 227, 95. [CrossRef]
- ²⁹ Nanta, P.; Kasemwong, K.; Skolpap, W. Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, 794. [CrossRef]
- ³⁰ Yari, M.; Rajabi, M.; Moradi, O.; Yari, A.; Asif, M.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions aqueous solutions by grapheme oxide and thiol functionalized grapheme oxide. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 209, 50. [CrossRef]