



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS  $\text{Cu}^{2+}$  E  $\text{Mn}^{2+}$  EM SISTEMA  
BICOMPONENTE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR  
DE SABUGO DE MILHO COMO ADSORVENTE**

**NATÁLIA FERREIRA CAMPOS**

**RECIFE**

**2022**

**NATÁLIA FERREIRA CAMPOS**

**ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS  $\text{Cu}^{2+}$  E  $\text{Mn}^{2+}$  EM SISTEMA  
BICOMPONENTE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR  
DE SABUGO DE MILHO COMO ADSORVENTE**

Monografia apresentada à coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado (a) em Química.

Professor Orientador: Prof. Dr. Alex Souza Moraes

Professora Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

RECIFE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C198a Campos, Natália Ferreira  
ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS Cu<sup>2+</sup> E Mn<sup>2+</sup> EM SISTEMA BICOMPONENTE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO COMO ADSORVENTE / Natália Ferreira Campos. - 2022.  
45 f.
- Orientador: Alex Souza Moraes.  
Coorientadora: Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.  
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2023.
1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. Cobre. 4. Manganês. 5. Resíduo agroindustrial. I. Moraes, Alex Souza, orient. II. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra, coorient. III. Título

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**NATÁLIA FERREIRA CAMPOS**

**ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS  $\text{Cu}^{2+}$  E  $\text{Mn}^{2+}$  EM SISTEMA BICOMPONENTE UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO COMO ADSORVENTE**

Aprovado em: 20 de maio de 2022.

**Banca Examinadora**

---

Prof. Dr. Alex Souza Moraes – Orientador  
SEDE / UFRPE

---

Prof. Dr. Nilson Sant'anna Junior – 1º avaliador (a)  
UACSA / UFRPE

---

Prof. Dr. Otavio Pereira dos Santos Junior – 2º avaliador (a)  
IFPE - Campus Vitória

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, por no decorrer dessa caminhada tornar possível tudo o que aos meus olhos era impossível.

Aos meus pais, José Campos e Geruza Vicente, que não mediram esforços para que esse sonho fosse concretizado. Obrigada pelo amor, confiança e incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus avós, Tereza Barbosa, Cícero Campos (*in memoriam*), Iraci Felinto (*in memoriam*) e Natanael Vicente (*in memoriam*), por todo carinho e pelos momentos inesquecíveis.

Aos meus afilhados Mykelve Lacerda e Maysa Lacerda, por todos momentos vividos repletos de muito amor, carinho e muita diversão.

Ao professor Dr Alex Moraes e à professora Dr<sup>a</sup> Marta Duarte, pela orientação desse trabalho, confiança, apoio, e pelo exemplo de dedicação e seriedade a serem seguidos.

Aos meus amigos Samuel Honorato e Juliely Rodrigues pela amizade sem medida e todas as conversas na Casa de Libra.

Ao Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) da Universidade Federal de Pernambuco na pessoa do Dr. Valmir Félix, pela ajuda nas análises das amostras.

À todos que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse sonho fosse realizado. Muito obrigada.

## RESUMO

Os metais pesados são utilizados em diversas áreas, com destaque para a indústria de papel e celulose, uma vez que seus efluentes contêm altos teores de cobre e manganês que podem causar efeitos nocivos sobre os sistemas vivos devido à sua natureza tóxica, não serem biodegradáveis e acumulam-se nos organismos. Tal problema tem levado diversos grupos de pesquisa a buscarem alternativas de tratamento. A adsorção utilizando carvão ativado preparado a partir de resíduos agroindustriais vem se apresentando como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Diante do exposto, este trabalho propõe a utilização de carvão ativado preparado a partir de sabugo de milho como adsorvente para remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em sistemas mono e bicomponente. O carvão ativado do sabugo de milho foi ativado quimicamente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A caracterização do sabugo de milho e do carvão ativado foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, titulação de Boehm e determinação do pH do ponto de carga zero. A influência do pH inicial da solução no processo adsorptivo foi estudada visando determinar o pH utilizado nos estudos posteriores. Com base nos resultados obtidos foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção para os sistemas mono e bicomponente. A caracterização indicou que a ativação promoveu um aumento de grupos carboxílicos na superfície do adsorvente, redução do valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 4,7 do sabugo de milho para 3,0 o carvão ativado, aumentando a faixa de pH da solução em que a superfície do carvão fica carregada negativamente o que favoreceu a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . No estudo do efeito do pH inicial da solução em sistema monocomponente, os pH 4 e 6 apresentaram melhores resultados para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente, já no sistema bicomponente foi pH 4. O modelo que melhor representou os dados experimentais da evolução cinética foi o de pseudo-segunda ordem para os sistemas monocomponente e para o  $\text{Cu}^{2+}$  no sistema bicomponente, enquanto que para o  $\text{Mn}^{2+}$  foi o modelo de pseudo-primeira ordem. No equilíbrio de adsorção, foi verificado que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips para o  $\text{Cu}^{2+}$  e Langmuir para o  $\text{Mn}^{2+}$  em sistema monocomponente. A capacidade adsorptiva experimental foi de  $0,39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e de  $0,22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{Mn}^{2+}$ . Com relação ao sistema bicomponente, foi verificado o efeito antagônico da presença de  $\text{Cu}^{2+}$  para adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ , sendo o modelo que melhor descreveu o processo o de Langmuir estendido, pois indicou a maior afinidade do  $\text{Cu}^{2+}$  com o carvão ativado. Os resultados deste trabalho demonstram o potencial técnico do carvão ativado preparado a partir do sabugo de milho para a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em sistemas mono e bicomponente.

**Palavras-chave:** Adsorção. Carvão ativado. Cobre. Manganês. Resíduo agroindustrial.

## ABSTRACT

Heavy metals are used in several areas, especially in the pulp and paper industry, since their effluents contain high levels of copper and manganese, which can cause harmful effects on living systems due to their toxic nature, non-biodegradable and accumulate in organisms. This problem has led several research groups to seek treatment alternatives. Adsorption using activated carbon prepared from agro-industrial residues has been presented as an alternative for the treatment of effluents containing heavy metals. In view of the above, this work proposes the use of activated carbon prepared from corn cob as an adsorbent for the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  metallic ions in mono and bicomponent systems. Corn cob activated carbon was chemically activated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The characterization of corn cob and activated carbon was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy, Boehm titration and determination of the pH of the zero charge point. The influence of the initial pH of the solution on the adsorptive process was studied in order to determine the pH used in further studies. Based on the results obtained, kinetic and adsorption equilibrium studies were carried out for the mono and bicomponent systems. The characterization indicated that the activation promoted an increase of carboxylic groups on the surface of the adsorbent, reduction of the  $\text{pH}_{\text{ZCP}}$  value from 4.7 in the corn cob to 3.0 in the activated carbon, increasing the pH range of the solution in which the surface of the coal becomes negatively charged, which favored the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions. In the study of the effect of the initial pH of the solution in a single-component system, pH 4 and 6 showed better results for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions, respectively, whereas in the bicomponent system it was pH 4. The model that best represented the experimental data of the kinetic evolution was the pseudo-second order for monocomponent systems and for  $\text{Cu}^{2+}$  in the bicomponent system, while for  $\text{Mn}^{2+}$  it was the pseudo-first order model. In the adsorption equilibrium, it was found that the model that best fitted the experimental data was Sips for  $\text{Cu}^{2+}$  and Langmuir for  $\text{Mn}^{2+}$  in a monocomponent system. The experimental adsorptive capacity was  $0.39 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $0.22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  for  $\text{Mn}^{2+}$ . Regarding the bicomponent system, the antagonistic effect of the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  for the adsorption of  $\text{Mn}^{2+}$  was verified, and the model that best described the process was the extended Langmuir process, as it indicated the highest affinity of  $\text{Cu}^{2+}$  with activated carbon. The results of this work demonstrate the technical potential of activated carbon prepared from corn cob for the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions in mono and bicomponent systems.

**Keywords:** Adsorption. Activated carbon. Copper. Manganese. Agro-industrial waste.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles <i>et al.</i> (1960).....	13
<b>Figura 2</b> - Etapas da cinética de adsorção.....	15
<b>Figura 3</b> - Espectros de absorção do sabugo de milho e do carvão ativado.....	23
<b>Figura 4</b> - pH do ponto de carga zero para os bioadsorventes do sabugo do milho.....	24
<b>Figura 5</b> - Estudo do pH inicial da solução para a adsorção de íons $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ em sistemas monocomponente (A), bicomponente $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (B) utilizando carvão ativado do sabugo de milho.....	25
<b>Figura 6</b> - Evolução cinética de adsorção para $\text{Cu}^{2+}$ (A), $\text{Mn}^{2+}$ (B) em sistema monocomponente. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,50 – 1,25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 303 K; tempo = 0 – 480 min.....	27
<b>Figura 7</b> - Evolução cinética de adsorção para os sistemas bicomponente. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,50 – 1,25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 303 K; tempo = 0 – 480 min.....	28
<b>Figura 8</b> - Isoterma de adsorção para os sistemas monocomponente $\text{Cu}^{2+}$ (A) e $\text{Mn}^{2+}$ (B) nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,10 – 2,00 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 293 – 323 K; tempo = 16 h.....	30
<b>Figura 9</b> - Isotermas de adsorção para sistemas bicomponente em 293, 303, 313 e 323 K: $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (A) e $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (B). Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,10 – 2,00 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 293 – 323 K; tempo = 16 h.....	33



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Parâmetros obtidos para as curvas analíticas dos íons metálicos $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ .....	22
<b>Tabela 2</b> - Resultados da titulação de Boehm para o carvão ativado do sabugo de milho.....	23
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros dos modelos PPO e PSO na adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ em carvão ativado.....	28
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros dos modelos PPO e PSO para cinética de adsorção de $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ no carvão ativado.....	29
<b>Tabela 5</b> - Carvões ativados reportados na literatura para remoção de $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ .....	31
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros de modelagem de isotermas de equilíbrio de adsorção para $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ em carvão ativado de sabugo de milho a 303 K.....	32
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros de modelagem de isotermas de equilíbrio de adsorção bicomponente para $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ em carvão ativado de sabugo de milho a 293, 303, 313 e 323 K.....	34

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>10</b>
2.1 METAIS PESADOS COMO CONTAMINANTE	10
2.2 ADSORÇÃO	11
2.3 ADSORVENTES	16
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>18</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	18
<b>3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</b>	<b>18</b>
<b>3.2.2 Titulação de Boehm</b>	<b>19</b>
<b>3.2.3 Determinação do pH do ponto de carga zero</b>	<b>19</b>
3.3 AVALIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO	19
3.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	19
3.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	20
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>22</b>
4.1 PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ADSORBATOS	22
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	22
<b>4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</b>	<b>22</b>
<b>4.2.2 Titulação de Boehm</b>	<b>23</b>
<b>4.2.3 pH do ponto de carga zero</b>	<b>24</b>
4.3 AVALIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO	25
4.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	26
<b>4.4.1 Modelagem cinética de adsorção monocomponente</b>	<b>26</b>
<b>4.4.2 Modelagem cinética de adsorção bicomponente</b>	<b>28</b>
4.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	29
<b>4.5.1 Modelagem do equilíbrio de adsorção monocomponentes</b>	<b>30</b>
<b>4.5.2 Modelagem do equilíbrio de adsorção de bicomponente</b>	<b>33</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>37</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O setor industrial é uma das principais fontes de poluição ambiental, especialmente na introdução de metais pesados no meio ambiente, destacando-se as áreas de mineração, fundição, acabamento de superfície, galvanoplastia, eletrólise, aparelhos elétricos, circuitos e placas em geral, setor agrícola, além da indústria de papel e celulose (WANG; CHENG, 2009; RATAN; KAUR; ADIJARU, 2018; ZHANG *et al.*, 2020).

A indústria de papel e celulose merece destaque, uma vez que durante seus processos de produção, cerca de 150 a 200 m<sup>3</sup> de efluente com alto teores de ferro (Fe), zinco (Zn), chumbo (Pb), cromo (Cr), cádmio (Cd), níquel (Ni), cobre (Cu) e manganês (Mn) são gerados por tonelada de produção de papel (CHANDRA; YADAV; YADAV, 2017).

O impacto ambiental causado pela presença destes metais é grave, uma vez que não são biodegradáveis, acumulando-se nos organismos, sendo prejudiciais a saúde, podendo comprometer diferentes cadeias e teias alimentares (HACKBARTH *et al.*, 2014; BAI; VENKATESWARLU, 2018). O cobre é um metal tóxico, capaz de se bioacumular no corpo humano e causar danos gastrointestinais, respiratórios e renais, além de ser mutagênico e carcinogênico (BAUER *et al.*, 2017; DONG *et al.*, 2019). Já, o manganês quando absorvido pelo corpo humano pode causar danos irreversíveis ao sistema nervoso e outras patologias como pneumonia, colapso circulatório, edema do sistema respiratório (ZAHAR; KUSIN; MUHAMMAD, 2015). Sabendo-se disso, se faz necessário que os limites estabelecidos pelas normas governamentais para a presença destes metais em efluentes a serem descartados em corpos receptores sejam respeitados. No Brasil, os limites máximos para o lançamento de efluentes contendo cobre e manganês é de 1 mg·L<sup>-1</sup>, estabelecidos pela Resolução N° 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 2011).

Para manter estes contaminantes nos níveis exigidos na legislação se faz necessária a aplicação de tratamentos eficazes na remoção destes compostos. Vários métodos de tratamentos estão disponíveis para a remoção de metais pesados dissolvidos em águas residuais, estes incluem a troca iônica (WONG *et al.*, 2014), a precipitação química (BHATLURI *et al.*, 2015), a separação por membrana (GARMSIRI; MORTAHEB, 2015) e a adsorção (IBRAHIM; HAZZAN; AZA, 2016). Cada um dos métodos citados apresenta vantagens e desvantagens inerentes, porém a adsorção merece destaque devido sua simplicidade, eficácia, facilidade de operação, possibilidade de recuperação dos metais, minimização da presença de resíduos secundários, além da diversidade de materiais adsorventes existentes, sendo necessário a

realização de estudos para a escolha do adsorvente adequado (BULGARIU; BULGARIU, 2016; RATAN; KAUR; ADIJARU, 2018).

Um dos adsorventes mais comumente utilizados é o carvão ativado. Pesquisadores vêm propondo cada vez mais formas e fontes alternativas e de baixo custo para obtenção do mesmo, em especial o uso de resíduos agroindustriais, de forma a reduzir os custos de produção além de dar utilidade a estes resíduos, os reincorporando nas cadeias produtivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; KHARRAZI *et al.*, 2020). Como exemplo pode-se citar estudos da preparação de carvão ativado a partir de materiais como: casca de amendoim (GARG *et al.*, 2019), talo do milho (CAO *et al.*, 2017), bagaço da uva (DEMIRAL; GUNGOR, 2016) e sabugo de milho (WANG *et al.*, 2018). O sabugo de milho, por ser um material sem valor comercial, acaba sendo descartado ou queimado em espaços abertos, causando poluição ambiental devido à falta de reutilização ou de eliminação adequada (SHIM; VELMURUGAN, 2015; SOUZA *et al.*, 2019). Sendo, desta forma, uma alternativa para a produção de carvão ativado, uma vez que é oriundo de uma fonte renovável, facilmente disponível além de apresentar baixo custo de aquisição (ROVANI *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2019).

Diante do exposto, é importante estudar a adsorção binária dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  com o objetivo de aumentar a viabilidade prática da utilização do carvão ativado preparado a partir do sabugo de milho. Tendo em vista que os íons podem competir pelos sítios adsorventes disponíveis podendo levar a sinergismo, antagonismo ou não-interação faz-se necessário avaliar as condições operacionais, cinética e equilíbrio de adsorção para cada adsorvente empregado. Para tanto, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar carvão ativado a partir de sabugo de milho;
- Caracterizar o sabugo de milho e o carvão ativado através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, titulação de Boehm, determinação do pH do ponto de carga zero dos materiais;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução no processo adsorptivo;
- Estudar a cinética do processo com ajuste dos modelos em suas formas não linearizadas;
- Realizar estudo de equilíbrio do processo de adsorção em banho finito com ajuste dos modelos em suas formas não linearizadas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A contaminação de águas tem se tornado cada vez mais frequente e seu uso nos processos produtivos tem sido motivo de atenção das indústrias, principalmente daquelas que necessitam de uma grande demanda de água, podendo causar problemas ambientais, tais como a poluição dos recursos hídricos, a partir do despejo inadequado de poluentes em corpos receptores sem a realização de um tratamento adequado (ZHANG *et al.* 2020). Os efluentes industriais geralmente apresentam uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que são prejudiciais para o meio ambiente; dentre os poluentes inorgânicos, se destacam os metais pesados devido aos efeitos tóxicos, que causam reações adversas aos seres humanos e ao meio ambiente (HERRERA-BARROS *et al.* 2020).

### 2.1 METAIS PESADOS COMO CONTAMINANTE

Metal pesado trata-se de um termo sem definição oficial, uma vez que não se encontra presente no *Gold Book of Terms* da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), entretanto, é utilizado para se referir a um grupo de metais e metaloides que apresentam alta densidade e são tóxicos mesmo a baixas concentrações. Em geral, estão dispostos na natureza, mas devido a ações de origem natural (como a erosão do solo) ou humanas (mineração e atividades industriais), podem resultar no despejo de rejeitos com elevadas concentrações destes metais (YADAV; GUPTA; SHARMA, 2019). Dentre exemplos de metais, pode-se citar o cobre e o manganês.

O cobre é um elemento pouco reativo, sendo em parte obtido por processos de extração de seus minérios, em que os três minérios mais importantes são: calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e a malaquita [ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ]. Esse metal, em  $\text{pH} \geq 6,0$  tende a precipitar na forma de hidróxido de cobre [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], fenômeno este que dificulta o processo adsorptivo em pH alcalinos, sendo o ideal trabalhar com pH mais ácidos (SALES; ARAUJO; SIGNINI, 2017).

O cobre em baixas concentrações é essencial para o metabolismo dos animais, no entanto, em excesso, pode apresentar alta toxicidade com grandes riscos à saúde humana. A longas exposições, pode causar problemas gastrointestinais, respiratórios (bronquite), doença cardíaca, renais (cálculo renal), depressão e câncer (NASCIMENTO; OLIVEIRA; LEITE, 2019).

O manganês é o quarto metal mais usado na terra e tem sido amplamente aplicado na metalurgia do aço, química, eletrônica, bateria e outras indústrias de manufatura. O manganês é quimicamente ativo e facilmente oxidado, com densidade de  $7,43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Também pode reagir

com água e ferro para formar ferrugem e se dissolver em ácidos. É um elemento que ocorre naturalmente e pode ser encontrado extensivamente no meio ambiente. É detectado em águas superficiais e subterrâneas em várias concentrações, principalmente devido a atividades antrópicas (MTHOMBENI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2018).

O manganês é solúvel em água e existe como um íon bivalente ( $Mn^{2+}$ ). O  $Mn^{2+}$  é o estado de oxidação mais estável que aparece como uma cor rosa pálido. É considerado poluente devido às suas propriedades organolépticas. Após a oxidação, o manganês que se dissolve em água torna-se insolúvel e assume a cor vermelho-acastanhada (ALI, 2017; MARSIDI *et al.*, 2018). Este metal também é conhecido como oligoelementos devido à necessidade de uma certa quantidade no corpo humano como cofator para uma variedade de enzimas na atividade intracelular. No entanto, o consumo excessivo desse mineral pode causar toxicidade do manganês que perturba o sistema nervoso central (ZAHAR; KUSIN; MUHAMMAD, 2015).

Tendo em vista os efeitos tóxicos destes metais, se faz necessária a realização de um tratamento adequado, de modo a atender as especificações dispostas na Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011).

Dentre os principais processos utilizados para remoção de metais pesados de efluentes: método eletroquímico (KAZEMINEZHAD; MOSIVAND, 2017), troca iônica (BASHIR *et al.* 2019), precipitação química (POHL, 2020), filtragem por membrana (ZAIDAN *et al.* 2021), e adsorção (ZHANG *et al.* 2020). Dentre estas técnicas a adsorção se destaca por ser um método econômico, de fácil operação, eficiente e que também permite a regeneração e reutilização do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

A adsorção de metais pesados depende não apenas das propriedades dos adsorventes, mas também da natureza dos metais envolvidos, bem como de seu comportamento competitivo nos sítios ativos do adsorvente no adsorvente. Normalmente, quando a adsorção competitiva de metais é comparada com o comportamento de adsorção em seu sistema de um componente, sua adsorção é menor em sistemas competitivos. Nos últimos anos, poucas pesquisas foram realizadas sobre a adsorção competitiva de metais pesados por resíduos, sendo necessário estudos para entender os fenômenos envolvidos durante o processo adsorptivo (MOHAMMADI; AZADMEHR; MAGHSOUDI, 2021).

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não

compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, quando existe o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) se desloca por difusão ou convecção da fase fluida à interface líquido-sólido. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. Uma das mais importantes características de um adsorvente é a sua capacidade adsortiva, ou seja, a quantidade de substância que pode ser retida em sua superfície (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

Sendo assim, a quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva) é descrita pela Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{M} \quad (1)$$

em que:  $C_0$ , a concentração inicial ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_f$ , a concentração final ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$ , o volume da solução (L) e  $M$ , a massa do adsorvente (g).

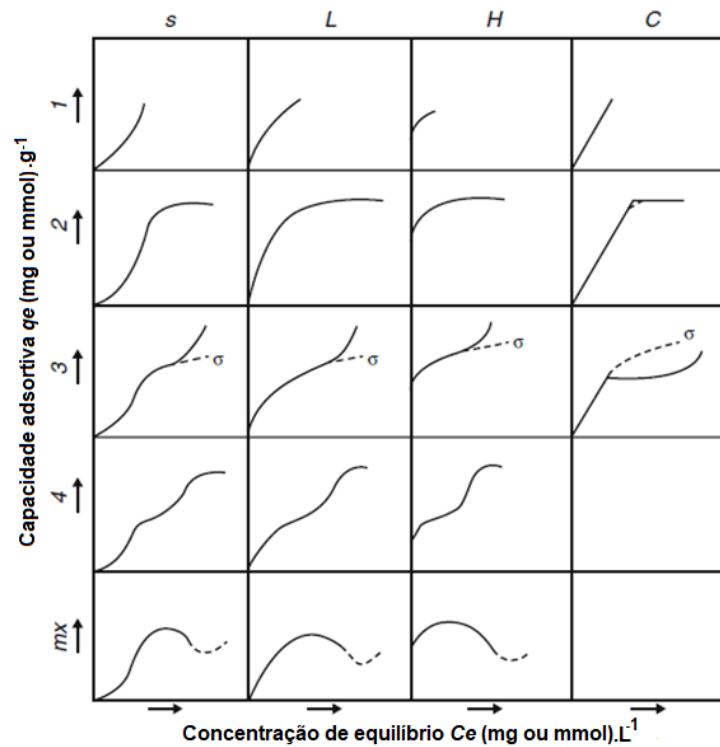
A capacidade adsortiva de um adsorvente depende de sua textura (distribuição dos tamanhos de poros, volume de poros e área superficial específica) e das interações com o adsorvato (grupos funcionais) (SCHIMMEL, 2008).

No intuito de obter um processo adsortivo eficiente, devem ser avaliados os fatores que influenciam a adsorção, entre eles podem ser citados: propriedades do adsorvente (grupos funcionais presentes na superfície, pH do ponto de carga zero), as propriedades do adsorvato (caráter ácido ou básico) e as condições operacionais (pH e temperatura) (NASCIMENTO *et al.* 2014).

Em processos de adsorção, o estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, a afinidade ou capacidade adsortiva deste e se possui viabilidade técnica para a purificação de um líquido, sendo estes critérios importantes na seleção de um adsorvente (DAMASCENO, 2008).

As isotermas de adsorção representam graficamente a capacidade adsortiva no equilíbrio ( $q_e$ ) em função da concentração da solução no equilíbrio ( $C_e$ ) do conjunto de dados sob temperatura constante, gerando assim diferentes isotermas de adsorção (NASCIMENTO *et al.* 2014). Giles *et al.* (1960) descreve uma classificação das isotermas de adsorção de acordo com seu formato, que indica o mecanismo de interação entre o adsorvente e o adsorvato, sendo esta mostrada na Figura 1.

**Figura 1** – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles *et al.* (1960).



**Fonte:** Adaptado de Giles *et al.* (1960)

A partir da Figura 1 é possível observar que as isotermas podem ser classificadas em 4 classes principais (representadas pelo eixo vertical), de acordo com a inclinação inicial da curva, e 5 subgrupos (representadas pelo eixo horizontal), baseado no formato da parte superior das curvas (GILES *et al.* 1960).

Vários modelos são utilizados para descrever as isotermas, tais como de: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Paterson, Dubinin-Radushkevich e Halsey. Diferentes características do processo de adsorção são descritas por cada modelo de equilíbrio, mas os métodos mais utilizados são Langmuir e Freundlich conforme apresentado por Kausar *et al.* (2018).

O modelo de Langmuir é a teoria mais conhecida para a análise dos sistemas de adsorção e parâmetros termodinâmicos. É comumente utilizado no estudo de contaminantes adsorvidos em sólidos, pois a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) pode ser obtida pelo ajuste matemático do modelo a uma isoterma de adsorção (JIN *et al.*, 2017). O modelo proposto por Langmuir tem forma geral apresentado na Equação 2.



$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

em que:  $q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de Langmuir de equilíbrio do processo de adsorção ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ), é um coeficiente que relaciona a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas não prevendo a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial como característica dos vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (WANG *et al.*, 2017); sendo expresso pela Equação 3:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

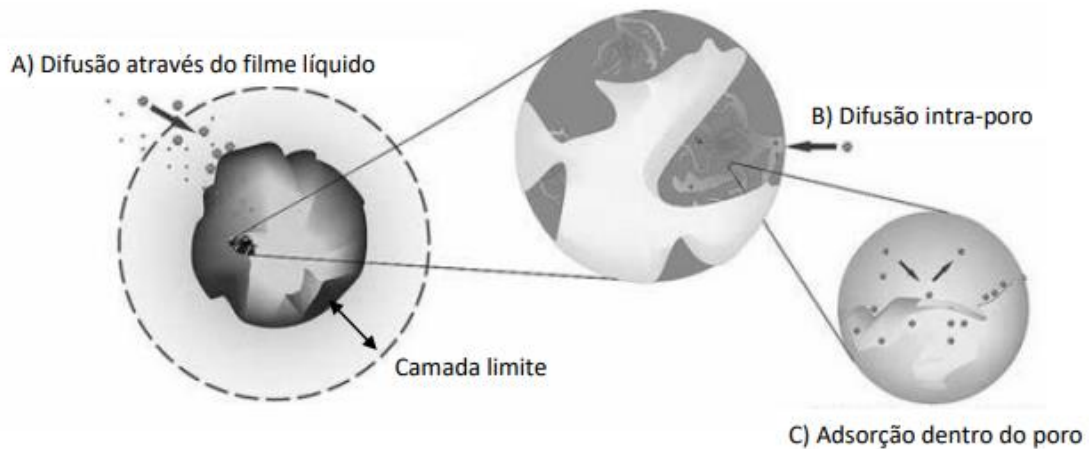
em que,  $q_e$  é a capacidade adsortiva no equilíbrio [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $C_e$  é a concentração de equilíbrio [ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ],  $K_F$  é a constante de Freundlich sendo indicativa da extensão da adsorção [ $[(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F}]$ ] e  $n_F$  é o fator de heterogeneidade e indica se a isoterma é favorável ou desfavorável.

Outro estudo importante a ser realizado é a evolução cinética do processo com a definição do tempo em que o sistema entra em equilíbrio, por meio da cinética de adsorção.

O estudo da cinética de adsorção é importante, pois fornece informações a respeito do mecanismo da reação de adsorção, permitindo avaliar a eficácia do procedimento. Para caracterizar o comportamento cinético da adsorção é necessário determinar como varia a taxa de adsorção à medida que ela progride. Esse dado é fundamental para definir qual o mecanismo da adsorção, uma vez que uma série de fatores, tais como o tamanho das partículas do adsorvente, temperatura, pH e concentração inicial de corante, afetam a cinética de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

O mecanismo de adsorção em sólidos porosos é descrito por três etapas distintas, como mostra a Figura 2.

**Figura 2** - Etapas da cinética de adsorção.



**Fonte:** NASCIMENTO *et al.* (2014).

Como pode ser observado na Figura 2, a cinética de adsorção pode ocorrer em três etapas segundo Nascimento *et al.* (2014):

A) Difusão através do filme líquido: - a transferência ocorre na camada limite do fluido que envolve a partícula do adsorvente;

(B) Difusão intra-poro - o adsorvato flui por difusão para o interior dos poros.

(C) Adsorção dentro dos poros - o adsorvato está adsorvido ao longo da superfície interna do poro.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são os mais utilizados para descrever os dados de cinética de adsorção (KAUSAR *et al.*, 2018).

O modelo de pseudo-primeira ordem parte do princípio que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no sólido. A cinética de pseudo-primeira ordem é representada pela Equação 4. Já o, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 5) é aplicado para sistemas cujos modelos de forças impulsoras não são lineares (HO, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

em que  $q_t$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ] é a quantidade adsorvida de íon,  $t$  [min] é o tempo,  $k_1$  [ $\text{min}^{-1}$ ] é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem,  $q_e$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ] é a quantidade

adsorvida de íon no equilíbrio e  $k_2$  [ $\text{min}^{-1}$ ] a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

Os comportamentos cinéticos e de equilíbrio dependem de como o adsorvente interage com o adsorvato. Uma vez que as propriedades do adsorvente são afetadas pelas suas características intrínsecas, qualquer tratamento ou modificação no material pode alterar a capacidade adsortiva (DANESHFOZOUN; ABDULLAH; ABDULLAH, 2017).

### 2.3 ADSORVENTES

O Brasil apresenta um grande potencial industrial e agrícola e gera muitos produtos secundários que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados. Esses materiais apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas, que podem adsorver corantes (CALVETE, 2011).

O uso de resíduos agroindustriais como adsorvente reduz o impacto ambiental de duas formas, ou seja, a biomassa residual que muitas vezes se torna um poluente pelo acúmulo é retirada do local onde é gerada ou depositada e as águas residuárias podem ser tratadas com esta biomassa. Um outro aspecto importante é a reutilização tanto da biomassa quanto dos poluentes adsorvidos que podem ser recuperados por processos de dessorção (TATARCHUK *et al.*, 2019).

Os adsorventes são materiais sólidos e porosos que retém o adsorvato em sua superfície. Os adsorventes mais comumente encontrados comercialmente são o carvão ativado, alumina ativa, zeólitas e sílica gel, sendo utilizados sob a forma de grãos ou pó (RUTHVEN, 1984; TIEN, 2019). Além destes, materiais podem ser utilizados como adsorventes para o tratamento de efluentes industriais, como fungos, bactérias, algas, argila, lama, cinzas e os resíduos agroindustriais (JAIN *et al.*, 2016).

Existem dois métodos para a produção de carvões ativos, a ativação física e a ativação química. Na ativação física ocorre primeiramente a carbonização da matéria prima em atmosfera inerte e, em seguida, uma etapa de gaseificação controlada, com vapor d'água ou  $\text{CO}_2$ , que gera o carvão ativado. No método químico, a matéria prima é primeiramente impregnada com um agente ativante, normalmente cloreto de zinco, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio, e posteriormente, material impregnado é submetido ao tratamento térmico, obtendo assim o carvão ativado (DANISH; AHMAD, 2018; KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

O carvão ativado se destaca sendo amplamente utilizado para remoção de metais pesados, devido a sua grande área superficial e sua superfície porosa, entretanto, devido ao custo associado ao carvão ativado comercial e a sua regeneração, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de modificar grupos funcionais presentes na superfície dos resíduos agroindustriais (GONZÁLEZ-GARCIA, 2018).

Esses resíduos podem ser utilizados como precursores para preparação de carvão ativado, por serem materiais renováveis, de alta disponibilidade, acessíveis e uma excelente escolha do ponto de vista ambiental, pois trata-se da utilização de um resíduo para tratar outro, de modo a favorecer a adsorção de contaminantes, sendo assim esses materiais são submetidos a processos de carbonização e ativação (TATARCHUK *et al.*, 2019). Dentre os resíduos agroindustriais gerados no Brasil que pode ser aplicado como precursor, tem-se o sabugo de milho.

O sabugo do milho trata-se de um resíduo agroindustrial com alto teor de carbono (32,5 a 45,6% de celulose; 39,8% de hemicelulose e 6,7 a 13,9% de lignina) e sem valor agregado, que constitui cerca de 20 % da safra do milho. Pode ser utilizado tanto como fonte de alimentos para animais, porém devido ao volume gerado, costuma ser descartado de forma incorreta, sendo queimado em grande quantidade sem controle algum, resultando na poluição atmosférica (LOUIS; VENKATACHALAM, 2020). Sendo, também pode ser utilizado como precursor para preparação de carvão ativado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas soluções estoque de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  a partir dos seus respectivos sais e as soluções de trabalho serão obtidas por diluição das soluções estoque. Os teores dos metais foram quantificados no Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (VARIAN, AA 240 FS) nos comprimentos de onda de 218,2 para o cobre e 403,1 nm para o manganês. Curvas analíticas foram construídas e determinadas limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e coeficiente de variação (CV) e faixa linear de trabalho conforme INMETRO (2016).

#### 3.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O sabugo de milho foi lavado em água corrente, cortado em pedaços, secos a  $105^{\circ}\text{C}$  em estufa de secagem (Marca Splabor), triturado, lavado em água destilada, seco novamente em estufa por 1 hora a  $60^{\circ}\text{C}$ . Este material foi ativado quimicamente, utilizando ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, Vetec) conforme Patnukao e Pavasant (2008) e colocado em estufa de secagem a  $110^{\circ}\text{C}$ , por 16 horas. Logo após o material foi transferido para uma mufla (Quimis) que foi aquecido a  $500^{\circ}\text{C}$  por 1 hora. Posteriormente, o carvão ativado foi lavado com água e bicarbonato de sódio 1% ( $\text{NaHCO}_3$ ), para remoção do ácido residual, até o filtrado atingir pH 6. Ao final, o carvão ativado foi fracionado para a granulometria de 0,2-1,0 mm, com o auxílio de peneiras da série de Tyler.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O sabugo de milho e o carvão ativado foram caracterizados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e titulação de Boehm para identificar os grupos funcionais presentes em sua superfície e pelo método pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) visando determinar a carga superficial do adsorvente em função do pH inicial da solução.

##### 3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de absorção do sabugo de milho e do carvão ativado foram obtidos em um espectrômetro BRUKER (VERTEX 70), utilizando a técnica de reflexão total atenuada (ATR). Os dados foram coletados na região com número de onda entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Titulação de Boehm

Os grupos funcionais ácidos e básicos do sabugo de milho e do carvão ativado foram analisados quantitativamente pelo método de Boehm conforme descrito por Li *et al.* (2017). Amostras de 0,5 g foram colocadas em 50 mL da solução 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de HCl, de NaOH, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, respectivamente, sob agitação de 200 rpm por 24 horas. Estes ensaios foram realizados em duplicata. A mistura foi filtrada e o filtrado foi titulado (em triplicata) com as soluções 0,1 mol·L<sup>-1</sup> de NaOH e HCl para quantificar a concentração dos ácidos e da base, respectivamente, associados à superfície do adsorvente.

### 3.2.3 Determinação do pH do ponto de carga zero

O valor do pH do ponto de carga zero do sabugo de milho e do carvão ativado foram estimados através da medida do pH antes e após da solução em contato com os sólidos. Nos ensaios foram utilizados 0,1 g do material para 25 mL da solução com pH de 2 a 10. O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro (Quimis, Q400AS) com soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol·L<sup>-1</sup>). As soluções permaneceram sob agitação por 24 horas e depois serão filtradas e o pH seja medido. O gráfico  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) *versus*  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  foi construído, e o valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi estimado através deste gráfico.

## 3.3 AVALIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

Foi avaliada a influência do pH inicial da solução contendo os íons metálicos Cu<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup> em sistema mono e bicomponente no processo adsorptivo através da realização dos experimentos de adsorção em que 0,1 g do carvão ativado ficou em contato com 50 mL de solução (1,00 mmol·L<sup>-1</sup>) permanecendo sob agitação constante de 300 rpm por 6 horas conforme GAMA *et al.*, (2018). Em seguida as amostras foram filtradas e os teores dos íons foram quantificados antes e após cada experimento.

## 3.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os estudos cinéticos os sistemas mono (Cu<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>) e bicomponente (Cu<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>) foram realizados colocando-se em contato 0,1 g o carvão ativado com 50 mL de solução no intervalo de tempo de 0 a 480 min, nas concentrações de 0,50, 1,00 e 1,25 mmol·L<sup>-1</sup>. Na modelagem cinética da adsorção foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5).

Os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais utilizando um método de regressão não-linear (Origin 8.0). Os ajustes dos modelos foram avaliados através do cálculo dos qui-quadrado reduzido ( $\chi_r^2$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ).

### 3.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção para os sistemas mono ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) e bicomponente ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ) foi avaliado para concentrações iniciais na faixa de 0,10 a 2,00  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o sistema bicomponente foi utilizada a razão 1:1 dos metais, as amostras foram filtradas após o tempo definido no estudo cinético. Todos os experimentos foram realizados a 293 K, 303 K, 313 K e 323 K.

Considerando a modelagem das isotermas de equilíbrio de adsorção binário, os modelos: Langmuir não modificado (Equação 6), Langmuir estendido (Equação 7), Langmuir modificado (Equação 8), Sips não modificado (Equação 9), e Sips estendido (Equação 10) foram avaliados.

$$q_{e,i} = \frac{q_{mL,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,j}} \quad (6)$$

em que  $q_{e,i}$  [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ] é a quantidade adsorvida do íon  $i$  no equilíbrio,  $C_{e,i}$  [ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ] é a concentração do íon em solução no equilíbrio,  $q_{mL,i}$  [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ] é a quantidade máxima adsorvida do íon no equilíbrio para o modelo de Langmuir,  $K_{L,i}$  [ $\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ] é o Langmuir constante de equilíbrio de íons (obtida do sistema monocomponente),  $K_{L,j}$  é a constante de equilíbrio de monocomponente Langmuir e  $N$  [adimensional] é o número de íons.

$$q_{e,i} = \frac{q_{mEL}K_{EL,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{EL,j}C_{e,j}} \quad (7)$$

sendo  $q_{mEL}$  [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ] a quantidade máxima adsorvida para o modelo de Langmuir (íons juntos) e  $K_{EL,i}$  [ $\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ] a constante de equilíbrio de Langmuir do íon  $i$  (obtida do ajuste simultâneo das equações ao sistema de bicomponente) e  $K_{EL,j}$  [ $\text{L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ] a constante de equilíbrio de Langmuir do íon  $j$  (obtida do ajuste simultâneo das equações ao sistema de dois componentes).

$$q_{e,i} = \frac{q_{mL,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_{L,j})} \quad (8)$$

em que  $\eta_{L,i}$  [adimensional] é o coeficiente de interação do íon  $i$  e  $\eta_{L,j}$  [adimensional] é o coeficiente de interação do íon  $j$ .

$$q_{e,i} = \frac{q_{mS,i} K_{S,i} C_{e,i}^{\frac{1}{n_{S,i}}}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{S,j} C_{e,j}^{\frac{1}{n_{S,j}}}} \quad (9)$$

sendo  $q_{mS,i}$  [mmol · g<sup>-1</sup>] a quantidade máxima adsorvida no equilíbrio do íon  $i$  para o modelo,  $K_{S,i}$  [L · mmol<sup>-1</sup>] a constante de equilíbrio de Sips do íon  $i$  (obtida do sistema monocomponente),  $K_{S,j}$  [L · mmol<sup>-1</sup>] a constante de equilíbrio de Sips do íon  $j$  (obtida do sistema monocomponente),  $n_{S,i}$  [adimensional] é o parâmetro de heterogeneidade de Sips do íon  $i$  (obtido do sistema monocomponente) e  $n_{S,j}$  [adimensional] é o parâmetro de heterogeneidade de Sips do íon  $j$  (obtido do sistema monocomponente).

$$q_{e,i} = q_{mES} \frac{K_{ES,i} C_{e,i} (\sum K_{ES,j} C_{e,j})^{n_{ES}-1}}{1 + (\sum K_{ES,j} C_{e,j})^{n_{ES}}} \quad (10)$$

em que  $q_{mES}$  [mmol · g<sup>-1</sup>] é a quantidade máxima adsorvida para o modelo estendido de Sips (ambos os íons juntos),  $K_{ES,i}$  [L · mmol<sup>-1</sup>] é a constante de equilíbrio para o modelo estendido de Sips do íon  $i$  (obtida do sistema monocomponente),  $K_{ES,j}$  [L · mmol<sup>-1</sup>] é a constante de equilíbrio para o modelo estendido de Sips do íon  $j$  (obtida do sistema monocomponente),  $n_{ES}$  [adimensional] é o parâmetro de heterogeneidade de Sips.

Os parâmetros desconhecidos foram obtidos ajustando os dados experimentais a modelos usando regressão não linear. O  $R^2$  e o qui-quadrado reduzido ( $\chi^2_{\nu}$ ) foram determinados.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ADSORBATOS

Os parâmetros obtidos para as curvas analíticas estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Parâmetros obtidos para as curvas analíticas dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ .

Parâmetros	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
Limite de detecção ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,049	0,071
Limite de quantificação ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,062	0,998
Coefficiente de determinação	0,999	0,998
Coefficiente de variação (%)	3,33	4,37%

Como pode ser visto na Tabela 1 os valores  $R^2$  foram maiores que 0,99 e CV inferiores a 5%, o que de acordo com Montgomery (2012), indicam bom ajuste linear dos métodos.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

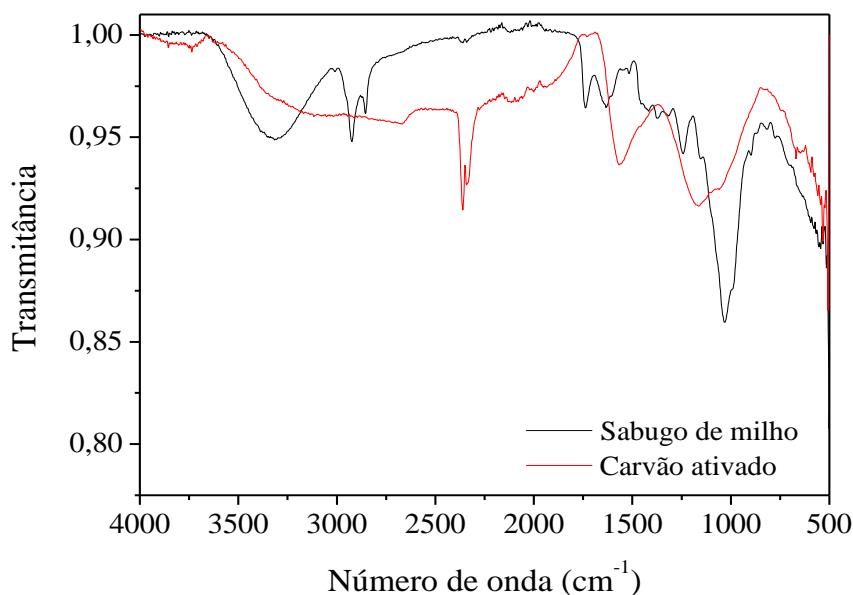
A caracterização do sabugo de milho e do carvão ativado foi realizada para terminar propriedades químicas dos materiais que podem favorecer a adsorção dos metais avaliados.

#### 4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na superfície do sabugo de milho e do carvão ativado. Os espectros de absorção estão apresentados na Figura 3.

Para o sabugo de milho, o espectro apresentou pico em  $3333\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a ligação -OH de grupos álcoois e fenóis conforme Neris et al. (2019), enquanto que as vibrações em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  correspondem à ligação C-H de grupos alcanos de acordo com Gama et al. (2018). As bandas com máximo na região de  $1738\text{ cm}^{-1}$  e  $1633\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas ao alongamento da ligação C=O presente nos grupos carbonila, já as bandas em  $1242\text{ cm}^{-1}$  e  $1032\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com a ligação C-O que se estende em anéis heterocíclicos conforme Duarte et al. (2019).

Após a ativação, observou-se pico em  $2362\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído ao alongamento da ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$  também constatado por Gama et al. (2018). A banca com máximo em  $1567\text{ cm}^{-1}$  que pode está relacionada às ligações C=O nos grupos carboxílicos (DUARTE et al., 2019) e a banda em  $1163\text{ cm}^{-1}$  que pode está associada ao alongamento de ligação C-O de grupos de álcoois (NERIS et al., 2019).

**Figura 3** - Espectros de absorção do sabugo de milho e do carvão ativado.

Sendo assim, percebe-se que a impregnação com  $H_3PO_4$  alterou as vibrações dos grupos presentes na superfície do precursor, demonstrando a capacidade do agente ativante em alterar a superfície química do sabugo de milho, contribuindo para formação de grupos carboxílicos que favorecem a adsorção de íons metálicos.

#### 4.2.2 Titulação de Boehm

Para determinar e quantificar a presença de grupos ácidos e básicos na superfície de um adsorvente pode-se empregar o método da titulação de Boehm. Os resultados obtidos para os bioadsorventes estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Resultados da titulação de Boehm para o carvão ativado do sabugo de milho.

	<b>Sabugo de milho</b>	<b>Carvão ativado</b>
<b>Grupos funcionais</b>	mmol·g <sup>-1</sup>	mmol·g <sup>-1</sup>
Básicos	0,02	0,08
Fenólicos	1,45	0,98
Lactônicos	0,40	0,30
Carboxílicos	0,43	1,23

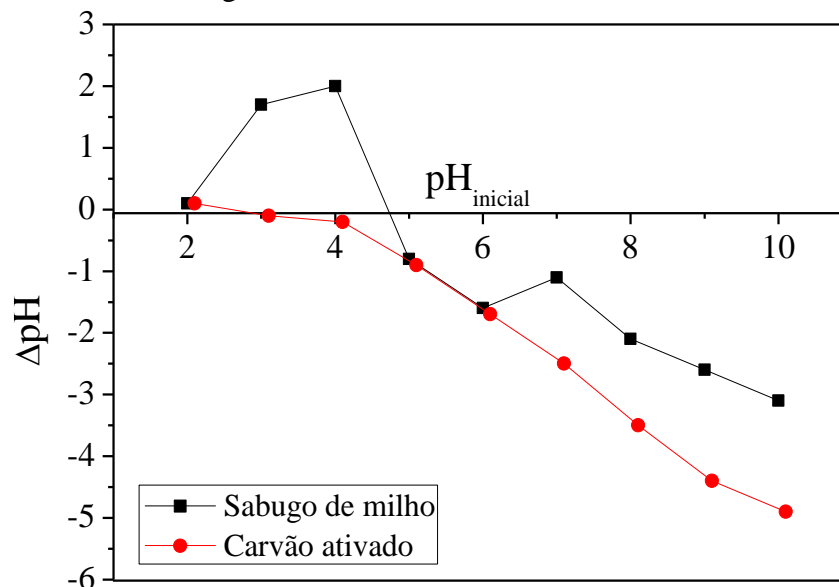
Como pode ser observado na Tabela 2, a ativação do sabugo de milho proporcionou uma diminuição dos grupos fenólicos e um aumento dos grupos carboxílicos, este aumento

também foi observado no FTIR. Além disso, para o carvão ativado, a quantidade de grupos carboxílicos é maior em comparação com os grupos fenólicos e lactônicos. Segundo Liu et al. (2007), quando os ácidos carboxílicos estão presentes em concentrações elevadas, em comparação com os outros grupos funcionais melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida, que favorece a protonação desses grupos. Resultados semelhantes foram obtidos por Yin et al. (2019) que prepararam carvão ativado com  $H_3PO_4$  a partir de *Trapa natanshusk* apresentando maior quantidade de grupos carboxílicos quando comparado com outros grupos funcionais.

#### 4.2.3 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) pode ser definido como o pH no qual a carga líquida na superfície do material é igual a zero. Assim, a superfície do bioadsorvente será carregada positivamente quando o pH da solução  $< pH_{PZC}$  e carregada negativamente quando  $pH > pH_{PZC}$  (GOSWAMI; PHUKAN, 2017). Os  $pH_{PZC}$  determinados para os bioadsorventes estão apresentados na Figura 4.

**Figura 4** – pH do ponto de carga zero para os bioadsorventes do sabugo do milho.

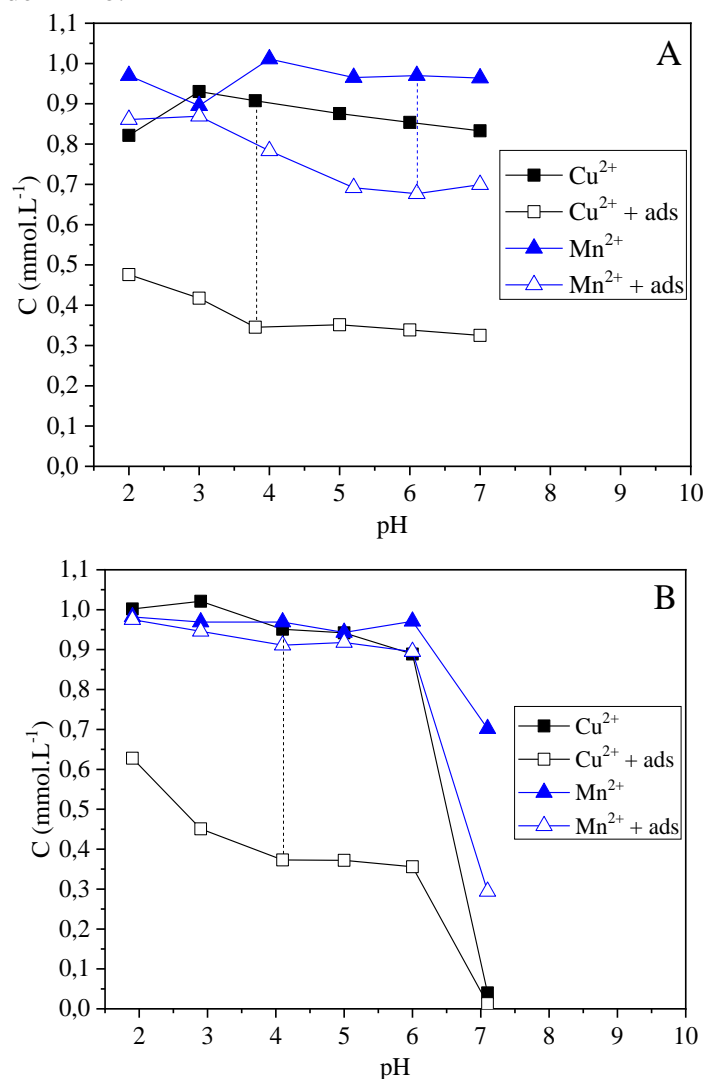


Os  $pH_{PZC}$  foram 4,7 e 3,0 para o sabugo de milho e para o carvão ativado, respectivamente, demonstrando que o valor do  $pH_{PZC}$  diminuiu depois da ativação com  $H_3PO_4$ . Esse efeito pode estar relacionado ao aumento de grupos funcionais, como ácidos carboxílicos (identificados no FTIR e titulação de Bohr), carregados negativamente na superfície do carvão ativado, o que favorece a interação com o  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ .

### 4.3 AVALIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

O estudo do efeito do pH inicial da solução é um parâmetro importante na avaliação dos processos adsorptivos de íons metálicos (MAHDI et al, 2018). Foi avaliada a influência do pH da solução na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em sistema mono e bicomponente ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ) na faixa de pH 2 a 7, na presença (metal + ads) e ausência do adsorvente carvão ativado do sabugo de milho (Figura 5).

**Figura 5** – Estudo do pH inicial da solução para a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em sistemas monocomponente (A), bicomponente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  (B) utilizando carvão ativado do sabugo de milho.



Observa-se a partir da Figura 5 que em sistema monocomponente não ocorre precipitação significativa de ambos os metais até pH 7. No entanto, no sistema bicomponente ocorre precipitação dos metais após pH 6. Com o objetivo de garantir a avaliação apenas do processo adsorção, sem influência da precipitação, foram avaliados apenas pH inicial da solução inferiores aos valores de pH de precipitação de cada íon.

Constatou-se também na Figura 5, que a menor diferença de concentração, da solução com e sem o adsorvente, ocorreu para pH 2 e 3 em sistema monocomponente e em pH 2 para o sistema bicomponente, isso provavelmente decorre da protonação dos íons  $H^+$  presentes em excesso na solução (ATTAR et al., 2018). A presença desses íons ocasiona competição com os íons  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  pelos sítios livres do adsorvente.

Com o aumento do valor de pH a quantidade de  $H^+$  diminuem, tendo por consequência a diminuição da competição e aumento de acesso dos íons metálicos no adsorvente e consequente aumento da remoção dos íons  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ . Ainda de acordo com a Figura 5 nota-se que a maior diferença da concentração sem adsorvente (íon metálico) e com adsorvente (íon metálico + ads) acontece no pH 4 para  $Cu^{2+}$  e pH 6 para  $Mn^{2+}$  nos sistemas monocomponente e em pH 4 para  $Cu^{2+}/Mn^{2+}$  no sistema bicomponente, sendo estes os pH selecionados para os estudos posteriores.

#### 4.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

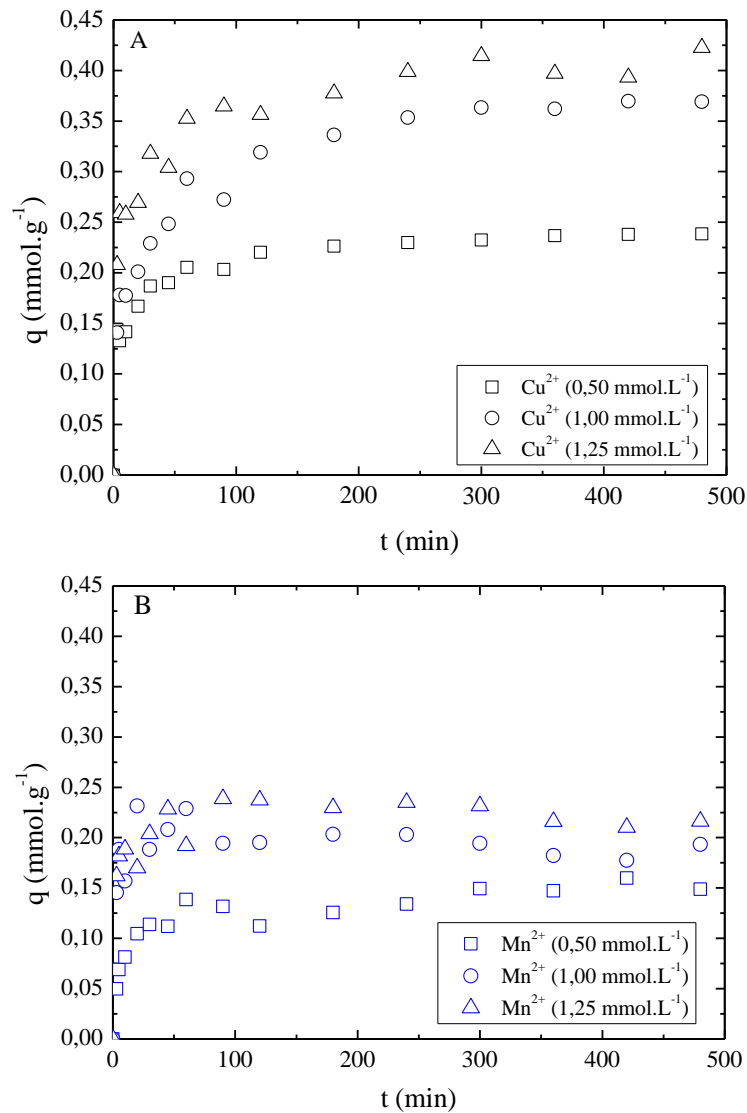
Após a seleção do adsorvente e determinação do pH de trabalho, foram realizados estudos cinéticos visando à determinação do tempo de estabelecimento do equilíbrio, aplicação e desenvolvimento de modelos cinéticos.

##### 4.4.1 Modelagem cinética de adsorção monocomponente

Na Figura 6 pode ser observada a cinética de adsorção para  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  nas concentrações iniciais de 0,50, 1,00 e 1,25  $mmol \cdot g^{-1}$ .

De acordo com a Figura 6, a maior parte da remoção de  $Cu^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  ocorre em  $t < 50$  min. O equilíbrio foi estabelecido após 240 min para o  $Cu^{2+}$  e 100 min para  $Mn^{2+}$ . Comportamento semelhante foi observado por Wang et al. (2020) avaliando a adsorção de  $Cu^{2+}$  em biocarvão de madeira de salgueiro e por Gossuin e Vuong (2018) na adsorção de  $Mn^{2+}$  em carvão ativado granular.

**Figura 6** – Evolução cinética de adsorção para  $\text{Cu}^{2+}$  (A),  $\text{Mn}^{2+}$  (B) em sistema monocomponente. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,50 – 1,25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 303 K; tempo = 0 – 480 min.



Na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos PPO e PSO aos dados experimentais cinéticos na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  no carvão ativado.

De acordo com a Tabela 3, o PSO apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ( $0,935 \geq R^2 \geq 0,877$  e  $\chi_v^2 \leq 1 \cdot 10^{-3}$ ) em comparação com PPO ( $0,897 \geq R^2 \geq 0,783$  e  $\chi_v^2 \leq 2 \cdot 10^{-3}$ ) para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Feng e Aldrich (2004) atribuem esse comportamento ao fato de que  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  interagem com dois locais ativos diferentes na superfície: dois grupos carboxílicos, dois grupos fenólicos ou um carboxílico e um fenólico, uma vez que os íons são divalentes.

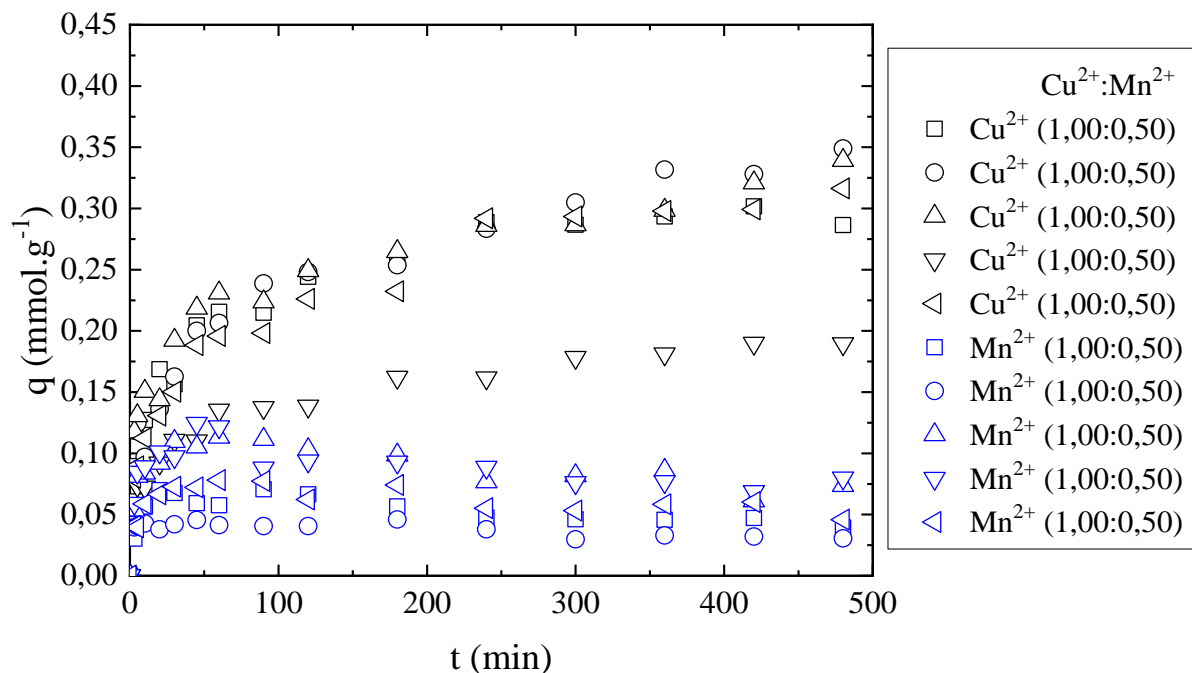
**Tabela 3** - Parâmetros dos modelos PPO e PSO na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em carvão ativado.

Modelo	PPO				PSO				
	$q_e$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\chi^2_v$	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{L}$ )	$\chi^2_v$	$R^2$	
$\text{C}_{\text{Cu}^{2+}}$	0,50	$0,214 \pm 0,008$	$0,20 \pm 0,05$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,814	$0,225 \pm 0,006$	$1,2 \pm 0,3$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,917
	1,00	$0,33 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,783	$0,35 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,08$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,898
	1,25	$0,36 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,05$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,818	$0,38 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,2$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,914
$\text{C}_{\text{Mn}^{2+}}$	0,50	$0,134 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,02$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,878	$0,143 \pm 0,004$	$1,0 \pm 0,2$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,935
	1,00	$0,197 \pm 0,005$	$0,4 \pm 0,1$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,880	$0,200 \pm 0,006$	$6 \pm 3$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,877
	1,25	$0,207 \pm 0,005$	$0,5 \pm 0,1$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,897	$0,212 \pm 0,005$	$5 \pm 2$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,917

#### 4.4.2 Modelagem cinética de adsorção bicomponente

Na Figura 7 está apresentado o efeito do tempo na adsorção em sistema bicomponente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ .

**Figura 7** – Evolução cinética de adsorção para os sistemas bicomponente. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,50 – 1,25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 303 K; tempo = 0 – 480 min.



Para o sistema bicomponente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  (Figura 7), o tempo de equilíbrio foi maior em comparação ao monocomponente, acima de 350 min. A interação entre os íons teve efeito na adsorção de cada um. Inicialmente, os íons apresentaram rápida adsorção, devido à alta disponibilidade de sites ativos. Após 100 min, a quantidade adsorvida de  $\text{Mn}^{2+}$  diminuiu,

enquanto o  $\text{Cu}^{2+}$  aumentou devido a uma maior afinidade do adsorvente pelo  $\text{Cu}^{2+}$  em comparação ao  $\text{Mn}^{2+}$ , indicando que o  $\text{Mn}^{2+}$  adsorvido desorve e o  $\text{Cu}^{2+}$  em solução ocupa o sítio ativo. Segundo Mahdi et al. (2018), esse comportamento se deve a maior interação entre  $\text{Cu}^{2+}$  e grupos funcionais na superfície do adsorvente, como os carboxílicos. Além disso, íons metálicos de menor raio, neste caso o  $\text{Mn}^{2+}$  (0,67 Å), têm maior energia de hidratação, portanto, forma maior número de aquocomplexo com a água da dissolução enquanto que o  $\text{Cu}^{2+}$  (0,73 Å) forma menos aquocomplexos facilitando a interação com o adsorvente.

Na Tabelas 4 está apresentado os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes dos modelos pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para o sistema bicomponente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ .

**Tabela 4** – Parâmetros dos modelos PPO e PSO para cinética de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  no carvão ativado.

Metal	$C_0$	PPO				PSO			
		$q_e$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$\chi^2_v$	$R^2$	$q_e$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$k_2$ (min <sup>-1</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ·L)	$\chi^2_v$	$R^2$
$\text{Cu}^{2+}$	0,50	0,165 ± 0,008	0,040 ± 0,008	6·10 <sup>-4</sup>	0,806	0,178 ± 0,008	0,36 ± 0,09	3·10 <sup>-4</sup>	0,900
$\text{Mn}^{2+}$	1,00	0,092 ± 0,004	0,4 ± 0,1	2·10 <sup>-4</sup>	0,700	0,093 ± 0,005	13 ± 12	2·10 <sup>-4</sup>	0,662
$\text{Cu}^{2+}$	1,00	0,30 ± 0,02	0,027 ± 0,006	3·10 <sup>-3</sup>	0,797	0,33 ± 0,02	0,12 ± 0,04	1·10 <sup>-3</sup>	0,872
$\text{Mn}^{2+}$	1,00	0,038 ± 0,001	2 ± 5	3·10 <sup>-5</sup>	0,790	0,038 ± 0,002	57 ± 72	4·10 <sup>-5</sup>	0,707
$\text{Cu}^{2+}$	1,25	0,28 ± 0,01	0,026 ± 0,005	1·10 <sup>-3</sup>	0,848	0,30 ± 0,01	0,12 ± 0,03	7·10 <sup>-4</sup>	0,920
$\text{Mn}^{2+}$	1,00	0,065 ± 0,003	0,25 ± 0,07	9·10 <sup>-5</sup>	0,760	0,065 ± 0,003	9 ± 5	1·10 <sup>-4</sup>	0,722
$\text{Cu}^{2+}$	1,00	0,27 ± 0,01	0,040 ± 0,008	1·10 <sup>-3</sup>	0,872	0,291 ± 0,01	0,21 ± 0,04	4·10 <sup>-4</sup>	0,946
$\text{Mn}^{2+}$	0,50	0,056 ± 0,003	0,3 ± 0,1	9·10 <sup>-5</sup>	0,702	0,056 ± 0,003	14 ± 10	1·10 <sup>-4</sup>	0,634
$\text{Cu}^{2+}$	1,00	0,28 ± 0,01	0,05 ± 0,01	2·10 <sup>-3</sup>	0,769	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,08	1·10 <sup>-5</sup>	0,877
$\text{Mn}^{2+}$	1,25	0,092 ± 0,004	0,3 ± 0,1	2·10 <sup>-4</sup>	0,713	0,094 ± 0,005	9 ± 6	2·10 <sup>-4</sup>	0,676

Pode-se observar na Tabela 4 que o modelo PSO ( $0,946 \geq R^2 \geq 0,872$  e  $\chi^2_v \leq 1 \cdot 10^{-3}$ ) apresentou melhor ajuste para  $\text{Cu}^{2+}$ , semelhante ao observado para o sistema monocomponente, indicando a baixa influência do  $\text{Mn}^{2+}$  na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  devido a maior afinidade do  $\text{Cu}^{2+}$  com o carvão ativado do sabugo de milho. Entretanto, para o  $\text{Mn}^{2+}$ , o modelo PPO apresentou melhor ajuste ( $0,872 \leq R^2 \leq 0,700$  e  $\chi^2_v \leq 2 \cdot 10^{-4}$ ), diferentemente do sistema monocomponente, evidenciando a influência dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### 4.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

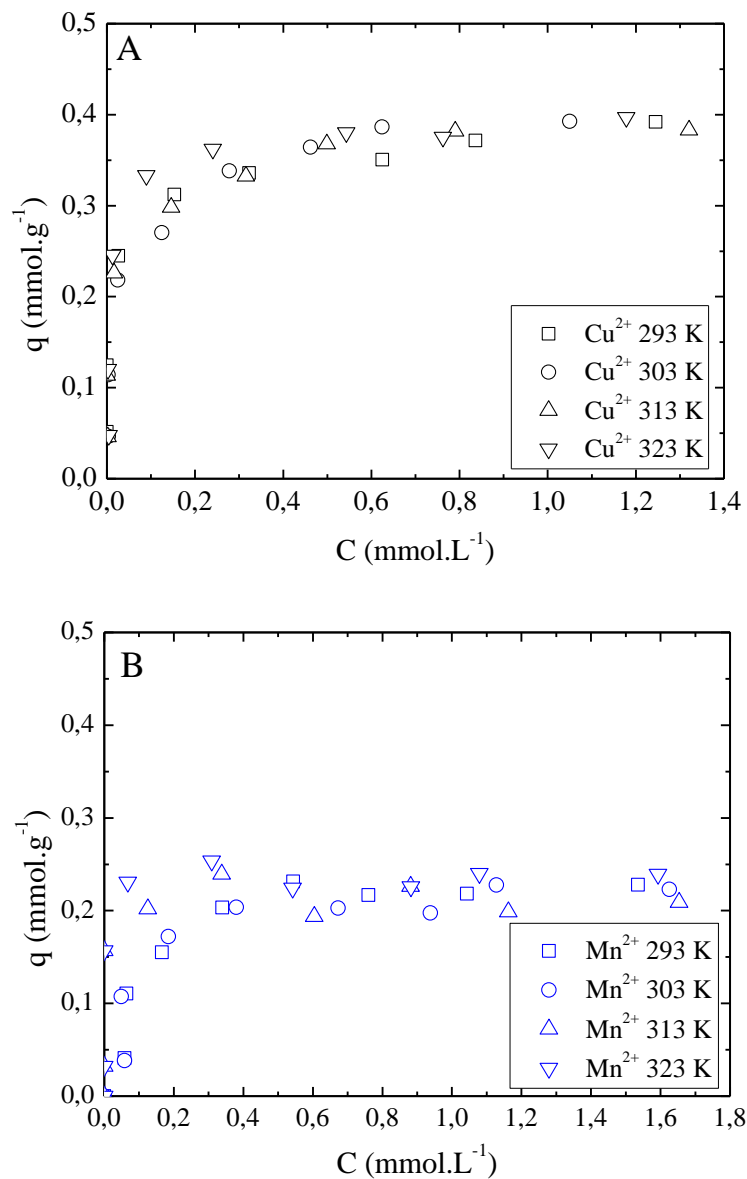
Após a determinação do tempo de equilíbrio a partir do comportamento da evolução cinética, o equilíbrio de adsorção foi investigado em diferentes temperaturas visando avaliar o efeito da temperatura na capacidade adsorptiva e aplicação de modelos de isoterma de adsorção.



#### 4.5.1 Modelagem do equilíbrio de adsorção monocomponentes

O efeito térmico da adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , apresentado na Figura 8, foi realizado a fim de obter uma melhor compreensão sobre a natureza do processo adsorptivo nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K.

**Figura 8** - Isotherma de adsorção para os sistemas monocomponente  $\text{Cu}^{2+}$  (A) e  $\text{Mn}^{2+}$  (B) nas temperaturas de 293, 303, 313 e 323 K. Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,10 – 2,00  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 293 – 323 K; tempo = 16 h.



Como pode ser observado na Figura 8, as isothermas são do tipo H, subtipo 2, conforme Giles et al. (1960), indicando alta afinidade ao carvão ativado para todos os íons dos metais

estudados na faixa de concentração avaliada. As capacidades de adsorção foram de 0,39 mmol·g<sup>-1</sup> e 0,22 mmol·g<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup> (Figura 8A) e Mn<sup>2+</sup> (Figura 8B).

Os resultados também mostram baixa variação entre a quantidade adsorvida relacionada ao aumento da temperatura, principalmente em concentrações mais baixas. Esse comportamento está de acordo com Wei et al. (2019), que avaliaram a influência da temperatura na adsorção de biomassa de microalgas em amido catiônico.

Na Tabela 5 estão apresentados carvões ativados relatados na literatura para remoção de Cu<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>.

**Tabela 5** – Carvões ativados reportados na literatura para remoção de Cu<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>.

Precursor	Ativador	C <sub>0</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	pH	m/V [g·L <sup>-1</sup> ]	q <sub>m</sub> [mmol·g <sup>-1</sup> ]	T [K]	Referência
Cu <sup>2+</sup>							
Caroço de azeitona	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5,00	5,0	6,0	0,30	303	Bohli et al (2015)
Casca de noz	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,57	5,0	3,0	0,15	313	Wu et al. (2018)
Serragem de pinho	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,15	6,0	2,0	0,39	298	Gao et al. (2018)
Sabugo de milho	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,00	4,0	2,0	0,50	303	Este trabalho
Mn <sup>2+</sup>							
Casca de batata doce	HNO <sub>3</sub>	0,46	7,0	5,0	0,006	303	Emmanuel et al (2010)
Carvão granular	HNO <sub>3</sub>	3,64	6,0	2,5	0,17	298	Tran et al. (2018)
Carvão	KMnO <sub>4</sub>	2,18	9,0	4,0	0,37	298	Didar; Abedi, (2019)
Sabugo de milho	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,00	6,0	2,0	0,24	303	Este trabalho

De acordo com a Tabela 5, o carvão ativado do sabugo de milho ativado quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> produzido neste trabalho apresentou melhor desempenho na adsorção de Cu<sup>2+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, quando comparado aos estudos relatados na literatura. Embora a concentração inicial utilizada neste trabalho seja menor em relação aos trabalhos desenvolvidos por Bohli et al (2015), Gao et al. (2018) e Tran et al. (2018), os valores de q<sub>m</sub> foram próximos ou superiores aos observados por esses autores, apesar da capacidade adsortiva obtida por Didar e Abedi (2019) ter sido maior pode estar relacionada ao valor de pH igual 9 podendo ter ocorrido precipitação dos íons de Mn<sup>2+</sup>.

Na Tabela 6, são mostrados os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos a isoterma de equilíbrio de adsorção a 303 K.

**Tabela 6** - Parâmetros de modelagem de isotermas de equilíbrio de adsorção para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em carvão ativado de sabugo de milho a 303 K.

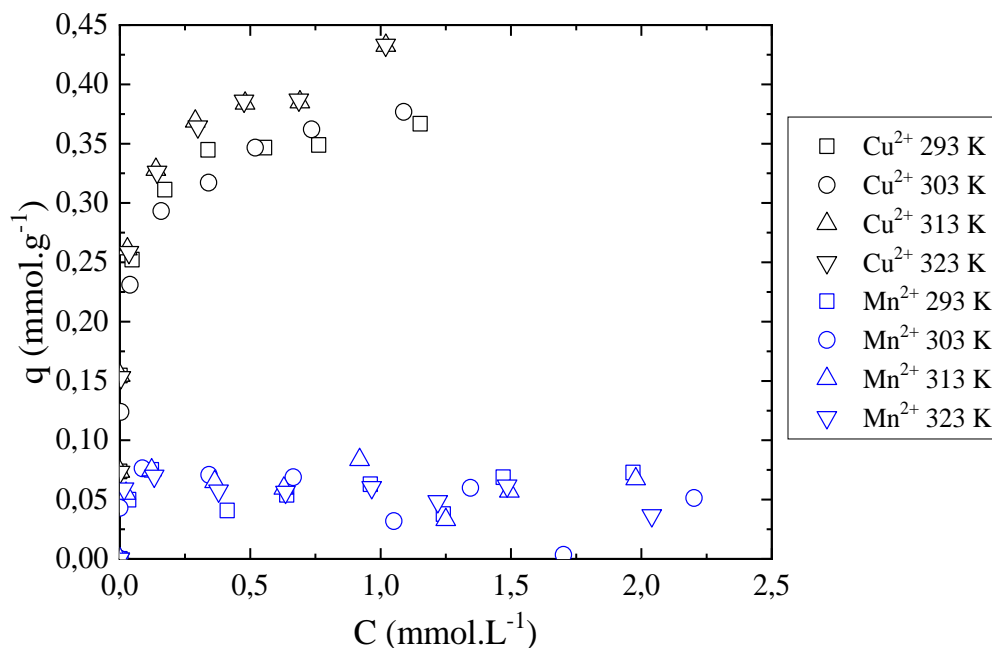
Modelo	Parâmetro	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
Langmuir	$q_{mL}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$0,37 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,02$
	$K_L (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$54 \pm 18$	$10 \pm 3$
	$\chi_v^2$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$
	$R^2$	0,946	0,914
Freundlich	$K_F (\text{mmol}^{1-1/n_F} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n_F})$	$0,42 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,01$
	$n_F$	$4,3 \pm 0,6$	$4 \pm 1$
	$\chi_v^2$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	$R^2$	0,964	0,850
Sips	$q_{mS} (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$0,5 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,02$
	$K_S (\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1})$	$19,6 \pm 0,1$	$30 \pm 51$
	$n_S$	$0,54 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,3$
	$\chi_v^2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
	$R^2$	0,964	0,908

Com base na Tabela 6, para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , o modelo de Sips apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (maior  $R^2$  e menor  $\chi_v^2$ ) em comparação com os outros modelos avaliados. Já para o  $\text{Mn}^{2+}$ , o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste. Os valores de  $n_S$  diferente de 1,0 indicam que a adsorção ocorreu em uma superfície heterogênea. Esse comportamento é observado também pelo bom ajuste do modelo de Freundlich. Similar ordem de magnitude ( $n_S = 0,185$ ) foi observada por Deniz e Ersanli (2018) investigando a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em macroalgas naturais. Por outro lado, a consideração do modelo de Langmuir para representar o processo, mesmo desconsiderando a heterogeneidade da superfície, não resultaria em uma previsão inadequada do comportamento de equilíbrio. Com relação à adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ , Tran et al (2018) obteve melhores ajustes aos modelos de Langmuir e Sips em relação ao de Freundlich ao utilizar carvão ativado com ácido nítrico, o que também foi observado neste trabalho.

#### 4.5.2 Modelagem do equilíbrio de adsorção de bicomponente

Na Figura 9 está apresentado o efeito térmico no equilíbrio de adsorção em sistema bicomponente  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ .

**Figura 9** - Isotermas de adsorção para sistemas bicomponente em 293, 303, 313 e 323 K:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  (A) e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  (B). Condições: massa do adsorvente = 0,1 g; granulometria = 0,2 – 1,0 mm; volume da solução = 50 mL; concentração inicial: 0,10 – 2,00  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; velocidade de agitação = 300 rpm; temperatura = 293 – 323 K; tempo = 16 h.



Como pode ser observado na Figura 9, o aumento de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução diminui a adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ . A razão entre a capacidade adsorptiva de  $\text{Cu}^{2+}$  no sistema bicomponente ( $q_{\text{bi}}$ ) e monocomponente ( $q_{\text{mono}}$ ) é  $q_{\text{bi}}/q_{\text{mono}} = 1,0$ ; no entanto, para  $\text{Mn}^{2+}$  é  $q_{\text{bi}}/q_{\text{mono}} = 0,2$ , o que destaca o efeito antagônico provocado pela presença de  $\text{Cu}^{2+}$  na adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ . Segundo Silva Correia et al. (2018), nos casos em que essa relação é igual a 1,0, a redução na adsorção não é significativa, como observado para o  $\text{Cu}^{2+}$ , indicando que a presença de  $\text{Mn}^{2+}$  não afeta o processo.

Nos sistemas bicomponente, como constatado anteriormente nos monocomponente, foi observada uma baixa variação da quantidade adsorvida devido ao aumento da temperatura (Figura 9). Entretanto, considerando os efeitos de cada íons na adsorção, a modelagem das isotermas de adsorção foi realizada para todas as temperaturas. Na Tabela 7, são mostrados os

valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos às isotermas de equilíbrio de adsorção bicomponente de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  a 293, 303, 313 e 323 K.

**Tabela 7** - Parâmetros de modelagem de isotermas de equilíbrio de adsorção bicomponente para  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  em carvão ativado de sabugo de milho a 293, 303, 313 e 323 K.

Modelo	Parâmetro	293 K	303 K	313 K	323 K
Langmuir não modificado	$\chi_v^2$	0,527	1,762	3,874	6,842
	$R^2$	0,845	0,855	0,123	0,325
Langmuir estendido	$q_{mEL}$ ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$0,38 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$
	$K_{EL,Cu}$ ( $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	$114 \pm 80$	$133 \pm 55$	$162 \pm 51$	$163 \pm 51$
	$K_{EL,Mn}$ ( $\text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ )	$3 \pm 2$	$5 \pm 2$	$4 \pm 1$	$4 \pm 1$
	$\chi_v^2$	0,319	0,363	0,334	0,129
	$R^2$	0,934	0,973	0,934	0,976
Langmuir modificado	$\eta_{L,Cu}$	$0,3 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,04$	$0,3 \pm 0,1$
	$\eta_{L,Mn}$	$1 \pm 1$	$0,8 \pm 0,5$	$10 \pm 9$	$10 \pm 5$
	$\chi_v^2$	0,304	0,285	0,400	0,139
	$R^2$	0,938	0,976	0,942	0,979
Sips não modificado	$\chi_v^2$	18,725	2,290	20,123	0,938
	$R^2$	0,043	0,579	0,028	0,707

Como pode ser observado na Tabela 7, os modelos não modificados não apresentam bom ajuste aos dados experimentais ( $R^2 \leq 0,845$  e  $\chi_v^2 \geq 0,5278$ ), enquanto que os modelos de Langmuir modificado e estendido apresentaram bom ajuste ( $R^2 \geq 0,934$  e  $\chi_v^2 \leq 0,400$ ). Entretanto, o valor de  $\eta_{L,Cu} < \eta_{L,Mn}$  não está em concordância com os resultados obtidos sugerindo que este modelo não pode descrever o sistema componente avaliado. Já, para o modelo de Langmuir estendido, os parâmetros obtidos  $K_{Cu^{2+}} > K_{Mn^{2+}}$  indicam maior afinidade do  $\text{Cu}^{2+}$  com o adsorvente como foi constatado nos estudos cinéticos.

## 5 CONCLUSÕES

Pode-se constatar que o carvão ativado preparado a partir do sabugo de milho apresentou características favoráveis para adsorção de íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , devido a presença de grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, e uma ampla faixa de pH em que a superfície do adsorvente está carregada negativamente.

No estudo do pH inicial da solução, foi selecionado para os estudos posteriores o pH 4 para  $\text{Cu}^{2+}$  e pH 6 para  $\text{Mn}^{2+}$  nos sistemas monocomponente, e pH 4 para  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  no sistema bicomponente devido a maior diferença da concentração sem adsorvente e com adsorvente sem que ocorresse precipitação dos metais avaliados.

Na cinética do processo adsorptivo em sistema monocomponente, verificou-se que a maior parte da remoção ocorreu em torno de 50 minutos e que o equilíbrio do sistema foi alcançado após 240 min para o  $\text{Cu}^{2+}$  e 100 min para  $\text{Mn}^{2+}$ . O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, uma vez que este modelo foi desenvolvido para adsorção de metais bivalentes.

Já, na evolução cinética do sistema bicomponente, o sistema alcançou o equilíbrio após 350 min, devido a competição entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  presentes no sistema. Também, foi constatado que após 100 minutos a quantidade adsorvida de  $\text{Cu}^{2+}$  aumentou, enquanto que a quantidade de  $\text{Mn}^{2+}$  adsorvido diminuiu, isso ocorreu devido a maior afinidade do adsorvente pelo  $\text{Cu}^{2+}$ . De forma semelhante ao que ocorreu com  $\text{Cu}^{2+}$  em sistema monocomponente, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste para os dados experimentais para o  $\text{Cu}^{2+}$  em sistema bicomponente, no entanto para o  $\text{Mn}^{2+}$ , o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste, indicando a influência dos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Com relação as isotermas de adsorção, foi observado que o carvão ativado possui alta afinidade com os íons metálicos, apresentando capacidades de adsorção iguais a  $0,39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$  e  $0,22 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  para o  $\text{Mn}^{2+}$ . Além disso, não houve influência significativa na capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura. O modelo que melhor representou o processo adsorptivo de  $\text{Cu}^{2+}$  em sistema monocomponente foi o modelo de Sips, enquanto que para o  $\text{Mn}^{2+}$ , o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste.

Para o sistema bicomponente, no equilíbrio de adsorção foi verificado o efeito antagônico provocado pela presença de  $\text{Cu}^{2+}$  na adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ . De forma semelhante ao sistema monocomponente, a temperatura apresentou baixa influencia na capacidade adsorptiva. O modelo de Langmuir estendido foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a utilização do carvão ativado preparado a partir sabugo de milho é uma alternativa promissora para remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , tanto para sistemas monocomponente quanto para sistemas bicomponente, tendo em vista que, além de se obter valores de capacidade adsorptivas compatíveis com a literatura também foi agregado valor ao resíduo agroindustrial, além da utilização de um resíduo para remover outro.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria o estudo da viabilidade e regeneração do carvão ativado através de ciclos de adsorção/dessorção, assim como estudos em leito fixo e também possíveis destinações para o resíduo após sua saturação.

## REFERÊNCIAS

- ALI, A. Removal of Mn(II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 7, p. 57-63, 2017.
- ATTAR, K.; BOUAZZA, D.; MILOUDI, H.; TAYEB, A.; BOOS, A.; SASTRE, A. M.; DEMEY, H. Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 5351-5360, 2018.
- BAI, M. T.; VENKATESWARLU, P. Fixed bed and batch studies on biosorption of lead using *Sargassum Tenerrimum* powder: Characterization, Kinetics and Thermodynamics. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 18024-18037, 2018.
- BASHIR, A.; MALIK, L. A.; AHAD, S.; MANZOOR, T.; BHAT, M. A.; DAR, G. N.; PANDITH, A. H. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. **Environmental Chemistry Letters**, v.17, p.729-754, 2019.
- BAUER, T. V.; MINKINA, T. M.; PINSKII, D. L.; MANDZHIEVA, S. S.; SUSHKOVA, S. N. Adsorption of copper by ordinary and southern chernozems from solutions of different salts. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 176, p. 108–113, 2017.
- BHATLURI, K. K.; MANNA, M. S.; GHOSHAL, A. K.; SAHA, P. Supported liquid membrane based removal of lead(II) and cadmium(II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 504–512, 2015.
- BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activation carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18 p. 88-99, 2015.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in water treatment. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2019, p. 1-21.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- BULGARIU, D.; BULGARIU, L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of cadmium (II) from aqueous media: batch and column studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4525-4533, 2016.
- CALVETE, T. **Casca de pinhão - *in natura* e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. (Tese de Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Química. Porto Alegre, RS, 2011.
- CAO, Y.; KELIANG, W.; XIAOMIN, W.; ZHENGRONG, G.; AMBRICO, T.; GIBBONS, W.; QIHUA, F.; TALUKDERD, A. A. Preparation of active carbons from corn stalks for butanol vapor adsorption. **Journal of Energy Chemistry**, v. 36, p. 35-41, 2017.
- CHANDRA, R.; YADAV, S.; YADAV, S.; Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plantsgrowing on chlorolignin containing sludge of pulp and paper industry. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 134-145, 2017.
- CHEN, P., BORNHORST, J., ASCHNER, M. Manganese metabolism in humans. **Frontiers in Bioscience-Landmark**, v. 23, p. 1655–1679, 2018.



DAMASCENO, O. I. C. **Remoção de corantes em solução aquosa e efluentes de indústrias têxteis através de adsorção em cabelo humano.** (Dissertação de Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

DANESHFOZOUN, S.; ABDULLAH, M. A.; ABDULLAH, B. Preparation and characterization of magnetic biosorbent based on oil palm empty fruit bunch fibers, cellulose and Ceiba pentandra for heavy metal ions removal. **Industrial Crops and Products**, v. 105, p. 93-103, 2017.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1–21, 2018.

DEMIRAL, H.; GUNGOR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal Cleaner Production*, 124, 103-113, 2016.

DENIZ, F.; ERSANLI, E. T. A natural macroalgae consortium for biosorption of copper from aqueous solution: Optimization, modeling and design studies. **International Journal of Phytoremediation**, v. 20, p. 362-368, 2018.

DIDAR, Z.; ABEDI, F. Efficacy of impregnated active carbon in manganese removal from aqueous solutions. **Journal of Advances in Environmental Health Research**, v. 7, p. 113-121, 2019.

DONG, J.; DU, Y.; DUYU, R.; SHANG, Y.; ZHANG, S.; HAN, R. Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 96-102, 2019.

DUARTE, M.; NASCIMENTO, G.; SANTOS, M.; SILVA, T.; CAMPOS, N.; SANTOS, J.; BARBOSA, C. Adsorption of phenol on adsorbents produced from coconut tree waste: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 18, p. 693-705, 2019.

EMMANUEL, K. A.; RAO, A. V.; RAJU, K. R. Mn(II) removal from ground water by using Ipomea batatas carbon. **Asian Journal of Chemistry**, v. 22, p. 5223-5230, 2010.

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**, v. 73, p. 1-10, 2004.

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. B. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 219-228, 2018.

GAO, X.; WU, L.; XU, Q.; TIAN, W.; LI, Z.; KOBAYASHI, N. Adsorption kinetics and mechanisms of copper ions on activated carbons derived from pinewood sawdust by fast H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 7907-7915, 2018.

GARG, D.; KUMAR, S.; SHARMA, K.; MAJUMDER, C. B. Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of acid yellow 36 from wastewater. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 512-519, 2019.

GARMSIRI, M.; MORTAHEB, H. R. Enhancing performance of hybrid liquid membrane process supported by porous anionic exchange membranes for removal of cadmium from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 241–250, 2015.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of

adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 14, p. 3973-3993, 1960.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of synthesis methods, characterization techniques and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GOSSUIN, Y., VUONG, Q. L. NMR relaxometry for adsorption studies: Proof of concept with copper adsorption on activated alumina. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 138-143, 2018.

GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3508-3517, 2017.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger for cadmium and lead ions separation in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 294-305, 2014.

HERRERA-BARROS, A.; TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; GONZÁLEZ-DELGADO, A.D.; BENITEZ-MONROY, J. Cd(II) and Ni(II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.15, p-100216, 2020.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 681-689, 2006.

IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZA, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, p. 241-249, 2016.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos: Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008 Revisão 05 – Agosto 2016. p. 1-31, 2016.

JAIN, S.; JAYARAM, R. V. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*). **Desalination**, v. 250, p. 921-927, 2010.

KAZEMINEZHAD, I.; MOSIVAND, S. Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.422, p. 84-88, 2017.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.-H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

KHARRAZI, S. M.; MIRGHAFFARI, N.; DASTGERDI, M. M.; SOLEIMANI, M. A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption. **Powder Technology**, v. 366, p. 358-368, 2020.

KWIATKOWSKI, M.; BRONIEK, E. An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 443-453, 2017.

LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332-340, 2017.

- LIU, S. X.; CHEN, X.; LIU, Z. F.; WANG, H. L. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 315-319, 2007.
- LOUIS, A.C.F.; VENKATACHALAM, S. Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.163, p.260-269, 2020.
- MAHDI, Z., YU, Q. J., HANANDEH, A. E. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1171-1181, 2018.
- MARSIDI, N., ABU HASAN, H., SHEIKH ABDULLAH, S.R. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p.1-12, 2018.
- MOHAMMADI, R.; AZADMEHR, A.; MAGHSOUDI, A. Enhanced competitive adsorption of zinc and manganese by alginate-iron oxide-combusted coal gangue composite: Synthesizing, characterization and investigation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105003, 2021.
- MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico de qualidade**, 4ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- MTHOMBENI, N.H., MBAKOP, S., ONYANGO, M.S. Adsorptive removal of manganese from industrial and mining wastewater. **Annual Conference Sustainability Research Innovation**. p. 4-6, 2016.
- NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D.; LEITE, S. G. F. Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of copper ions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 16, p. 1-12, 2019.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção – aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária; 2014. 256p.
- NEELAVENI, M.; KRISHNAN, P. S.; RAMYA, R.; THERES, G. S.; SHANTHI, K. Montmorillonite/graphene oxide nanocomposite as superior adsorbent for the adsorption of Rhodamine B and Nickel ion in binary system. **Advanced Powder Technology**, v. 30, p. 596-609, 2019.
- NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SILVA, E. G. P.; Velasco, F. G. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019.
- PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8540-8543, 2008.
- POHL, A. Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents. **Water Air Soil Pollut**, v.231, 2020.
- RATAN, J. K.; KAUR, M.; ADIRAJU, B. Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: characterization, parametric and isotherms study. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 3334-3345, 2018.
- ROVANI, S.; RODRIGUES, A. G.; MEDEIROS, L. F.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. C.; FERNANDES, A. N. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial

waste – Preliminary study of  $17\beta$ -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2128-2137, 2016.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1<sup>a</sup> ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 1984. 464p.

SALES, C. S.; ARAUJO, C. S. T.; SIGNINI, R. **Avaliação do efeito do pH na adsorção dos íons cobre (II) e níquel (II), em solução aquosa, utilizando jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*) in natura**. IV Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG, 2017.

SILVA CORREIA, I. K.; SANTOS, P. F.; SANTANA, C. S.; NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; VELASCO, F. G. Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attaleafunifera*) and water hyacinth (*Eichorniacrassipes*) in the adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  ions in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2319-2334, 2018.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2008.

SHIM, J.; VELMURUGAN, P.; OH, B. -T. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 110-116, 2015.

SOUZA, E. F. F. S.; SOUZA, E. F. S.; SILVA, L. D. B.; RESENDE, C. G. F.; NASCENTES, A. L. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 2, p. 1174-1190, 2019.

TATARCHUK, T., BOUOUDINA, M., AL-NAJAR, B., BITRA, R. B. **Green and Ecofriendly Materials for the Remediation of Inorganic and Organic Pollutants in Water**. In: A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology. Springer, Cham, p. 69-110, 2019.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption**. 1ed. Amsterdã: Elsevier Inc., 2019. p.7-21.

TRAN, T. N.; KIM, D. -G.; KO, S. -O. Adsorption Mechanisms of Manganese (II) Ions onto Acid-treated Activated Carbon. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 22, p. 3772-3782, 2018.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 195-226, 2009.

WANG, F.; DANG, Y. -Q.; TIAN, X.; HARRINGTON, S.; MA, Y. -Q. Fabrication of magnetic activated carbons from corn cobs using pickle liquor from the surface treatment of iron and steel. **New Carbon Materials**, v. 33, p. 303-309, 2018.

WANG, S.; KWAK, J. -H.; ISLAM, M. S.; NAETH, M. A.; EL-DIN, M. G.; CHANG, S. X. Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. **Science of the Total Environment**, v. 712, p. 136538, 2020.

WEI, C.; HUANG, Y.; LIAO, Q.; XIA, A.; ZHU, X.; ZHU, X. Adsorption thermodynamic characteristics of *Chlorella vulgaris* with organic polymer adsorbent cationic starch: Effect of temperature on adsorptive capacity and rate. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122056, 2019.

WONG, C. -W.; BARFORD, J. P.; CHEN, G.; MCKAY, G. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 698-707, 2014.

WU, L.; WAN, W.; SHANG, Z.; GAO, X.; KOBAYASHI, N.; LUO, G.; LI, Z. Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using non-thermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 156-169, 2018.

YADAV, M.; GUPTA, R.; SHARMA, R. K. Chapter 14 – Green and sustainable pathways for wastewater purification. **Advances in Water Purification Techniques**, p.355-383, 2019.

YIN, W.; ZHAO, C.; XU, J.; ZHANG, J.; GUO, Z.; SHAO, Y. Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from powder-hydrolyzed-feathers and Trapanatans husks. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, p. 426-433, 2019.

ZAHAR, M. S. M.; KUSIN, F. M.; MUHAMMAD, S. N. Adsorption of manganese in aqueous solution by steel slag. **Procedia Environmental Sciences**, v. 30, p. 145-150, 2015.

ZAIDAN, N.M.; AHMAD, N.; NAKAMURA, Y.; ABUBAKAR, M. Sayong ball clay membrane for copper and nickel removal from effluent. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v.79, p.131-138, 2021.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H.; LI, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, W. Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 156, p. 104688, 2020.