







Adsorção de chumbo (II) em solução aquosa usando carvão ativado do caroço da manga (*Mangifera indica* L.)Adsorption of lead (II) ions in aqueous solution using activated carbon from mango core (*Mangifera indica* L.)

Lanna Bonella Raasch¹ , Ívero Pita de Sá^{1,2} , Gregório Mateus Santana¹ ,
Marcio Luis Oliveira Ferreira¹, Roberto Carlos Felício¹, Allison Gonçalves Silva³ ,
Valdeilson de Souza Braga⁴ , Fábio Alan Carqueija Amorim¹ 

¹Universidade Estadual de Santa Cruz, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente. Ilhéus, BA, Brasil.

²Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química. São Carlos, SP, Brasil.

³Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia. Porto Seguro, BA, Brasil.

⁴Universidade Federal do Oeste da Bahia. Barreiras, BA, Brasil.

e-mail: facamorim@uesc.br, lanna.engambiental@gmail.com, iveropita@gmail.com, gregorioengflorestal@gmail.com, marcio6qui@hotmail.com, rcfelicio@uesc.br, vsbraga@ufob.edu.br, allisongoncalves@ifba.edu.br

RESUMO

Uma maneira eficaz de se aproveitar os resíduos agrícolas é convertê-los na forma de carvão ativado, o qual possui diversas utilidades, incluindo a purificação de água. Com este objetivo o carvão ativado derivado do caroço de manga (*Mangifera indica* L.) foi utilizado como adsorvente para a remoção de íons chumbo presentes em soluções aquosas preparadas. A manga foi lavada, seca e teve seu caroço removido para ser preparado como carvão, através da pirólise a 400°C, seguido da ativação com H₂SO₄ 1:1 (v/v) por 12 horas e lavagem do material para liberar os poros do material. O processo de adsorção foi realizado em batelada, introduzindo 30 mL de solução de Pb(II) 50 mg L⁻¹ e uma determinada massa do carvão em tubos cônicos com tampa, submetidos a agitação orbital. Após o tempo estabelecido o adsorvente foi separado por filtração e o teor de Pb(II) restante no filtrado foi feita a determinação no FAAS. Os estudos mostraram uma remoção de 90% na concentração de Pb(II). O adsorvente proposto mostrou-se eficiente para remoção de Pb(II) em soluções aquosas, sendo viável sua aplicação no tratamento de efluentes químicos aquosos.

Palavras-chave: Adsorção; Biomassa; Chumbo.

ABSTRACT

An effective way to utilize agricultural waste is to convert it into the activated form, which has several uses, including water purification. With this objective, activated carbon derived from mango seeds (*Mangifera indica* L.) was used as an adsorbent to remove lead ions present in prepared aqueous solutions. The mango was washed, dried and had its core removed to be prepared as charcoal, through pyrolysis at 400°C, followed by activation with H₂SO₄ 1:1 (v/v) for 12 hours and washing the material to release the pores of the material. The adsorption process was carried out in batch, introducing 30 mL of Pb(II) solution 50 mg L⁻¹ and a certain mass of charcoal into conical tubes with lids, subjected to orbital agitation. After the established time, the adsorbent was separated by filtration and the Pb(II) content remaining in the filtrate was determined using the FAAS. Studies showed a 90% removal in Pb(II) concentration. The proposed adsorbent proved to be efficient for removing Pb(II) in aqueous solutions, making its application viable in the treatment of aqueous chemical effluents.

Keywords: Adsorption; Biomass; Lead.

1. INTRODUÇÃO

Com o acelerado crescimento industrial nas últimas décadas, os problemas ambientais tornaram-se cada vez mais críticos, especialmente devido ao uso inconsciente dos recursos hídricos do planeta [1]. Atualmente, os metais tóxicos são os principais contaminantes do ambiente, devido a seus crescentes usos nos processos agrícolas, químicos e industriais, que tem aumentado nas últimas décadas em todo o mundo [2]. Dentre os metais tóxicos que causam prejuízos, pode-se destacar o chumbo, considerado altamente tóxico [3].

O despejo irregular de efluentes industriais contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos em mananciais causam prejuízos ao meio ambiente, aos organismos aquáticos e, conseqüentemente, graves doenças ao ser humano [4]. Métodos convencionais de tratamento de águas residuais apresentam determinadas limitações, dentre eles, é possível citar os elevados custos para implementação e operação [5].

O carvão ativado (CA) é popular por ser um excelente adsorvente para remoção de contaminantes devido sua grande capacidade de adsorção. A maioria dos processos envolvendo adsorção de chumbo e outros metais tóxicos são realizados a partir desse material, que é um adsorvente caro, o que acaba aumentando os custos do processo [6]. Com a possibilidade da exaustão dos recursos naturais não-renováveis é fundamental buscar métodos que possam ser reaproveitados, que sejam ecologicamente corretos, eficientes e de baixo custo. Nesse sentido, pesquisas buscam alternativas de precursores orgânicos para reduzir o custo total de produção de CA, além de abrir um leque imediato para o desenvolvimento sustentável e redução de impactos ambientais [7].

Na literatura é possível encontrar diversos pesquisadores que estudam a utilização de variados tipos de biomassas na recuperação de efluentes, águas e solos contaminados por diferentes substâncias. O bagaço da cana-de-açúcar, que é um subproduto da agroindústria brasileira, mostrou-se eficiente para a realização da adsorção do Chumbo [8]. Outro estudo conclui que o pó da casca de coco verde é eficiente no processo de biossorção de íons metálicos (Pb^{2+} e Ni^{2+}) presentes na água de abastecimento público [9]. A biomassa residual de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) utilizada como biossorvente foi considerada satisfatória para remoção de íons de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) em meio aquoso [10].

O uso de biomassas naturais como adsorventes apresenta vantagens devido a sua alta capacidade de acumular contaminantes, suportar vários ciclos de sorção e dessorção, por exigirem pouco processamento, serem abundantes na natureza e consideradas materiais de baixo custo [11]. O reaproveitamento de resíduos agroindustriais representa, uma importante estratégia no que tange a diminuição da extração de recursos naturais e na redução do acúmulo de resíduos em lixos e aterros sanitários, além de representar uma solução alternativa e econômica para o tratamento de efluentes [12, 13].

A reutilização desses subprodutos para utilização como adsorventes, favorece a economia circular, de modo que, o resíduo gerado no processo é reaproveitado, atribuindo assim um valor econômico e auxiliando a economia local. Diante disso, nota-se que pesquisas tem buscado cada vez mais soluções socioambientais para o tratamento de efluentes utilizando biomassa, visto que são materiais renováveis e que podem ser reinseridos no processo produtivo de forma a agregar valor econômico para esses subprodutos [14].

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma fruta originária do sul da Ásia, mais especificamente da Índia, sendo um dos mais apreciados frutos tropicais do mundo devido ao seu alto rendimento, alto consumo e excelente valor nutricional [15]. O Brasil produziu cerca de 1,1 milhão de toneladas de mangas na safra de 2017, com produtividade média de 17 toneladas por hectare [16]. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a maior produção está localizada na região Nordeste, sendo os Estados da Bahia e Pernambuco os maiores produtores [17].

No processamento industrial da manga, os subprodutos, caroço e casca são, normalmente, descartados sem o devido aproveitamento [18]. Esse grande volume de resíduo pode ser aproveitado para preparo de carvão ativado destinado a purificação de água. Em função das características inerentes do caroço da manga, e da ausência de sua aplicação comercial, sua utilização como adsorvente apresenta-se como uma alternativa bastante atrativa. Nesse sentido, objetivou-se produzir carvão ativado a partir do caroço de manga (CAM), bem como analisar sua utilização para a remoção de Pb^{2+} em água, otimizando as condições de adsorção, como pH, tempo de adsorção e concentração inicial do metal, contribuindo para o estudo das características cinéticas e termodinâmicas de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Instrumentação e reagentes

Para determinação do teor de Pb(II) utilizou-se o FAAS multielementar sequencial (Varian modelo SpectraAA 240FS). A caracterização foi feita através da análise da área superficial em aparelho Micrometrics ASAP 2010

v5.01. E os grupos funcionais presentes no CAM foram determinados por FTIR da Perkin-Elmer Spectrum 400 MIR/NIR na faixa de 4000–400 cm^{-1} .

O carvão foi pesado em balança analítica GEHAKA modelo AG200, e para a agitação utilizou-se a mesa agitadora Nova Ética modelo 109. O pH foi medido em pHmetro HANNA modelo pH 21.

Todos reagentes utilizados foram de grau analítico. Toda vidraria utilizada foi descontaminada em solução HNO_3 10% (v/v) e lavada duas vezes com água deionizada. As soluções de Pb(II) foram preparadas a partir de nitrato de chumbo(II) p.a. vetec. Uma solução de 1000 mg.L^{-1} foi preparada e a partir da diluição dela foram preparadas soluções em concentrações de 1 a 160 mg.L^{-1} .

2.2. Preparação e caracterização do carvão ativado

Os caroços da manga que foram utilizados para a preparação foram lavados e secos para posterior utilização. Após essa etapa, os caroços foram calcinados 400°C em mufla por quatro horas. O material calcinado obtido foi macerado utilizando gral e pistilo até obter grãos bem homogêneos e peneirados para separar o material com granulometria > 100 mesh, então o carvão foi ativado com H_2SO_4 1:1 (v/v) por 12 horas.

As características texturais, análise da área superficial específica e de porosidade do carvão preparado foram realizadas por adsorção de N_2 a 77 K, e analisada a área superficial específica foi a através da aplicação da equação desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, conhecida como BET [19] para dados da isoterma empregando o equipamento ASAP 2010 da Micrometrics.

As amostras de carvão foram analisadas por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a fim de caracterizar os grupos funcionais. Para tanto as amostras foram diluídas em KBr sendo analisadas em espectrômetro FTIR. Em cada análise 0,070 g de amostra foi prensado, utilizando-se 8 t por 5 min, na preparação da pastilha.

2.3. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Cerca de 80 mg de CAM foram adicionados a tubos cilíndricos plástico contendo 20 mL de NaCl 0,1 mol.L^{-1} e soluções aquosas em quantidades variáveis de HCl ou NaOH 0,1 mol.L^{-1} . Após 72 h, o pH resultante foi medido. A quantidade de prótons adsorvida foi calculada pela equação 1.

$$Q = \frac{1}{m}(v_0 + v_t)([H^+]_i - [OH^-]_i - [H^+]_e + [OH^-]_e) \quad (1)$$

Onde v_0 e v_t são, o volume inicial da amostra e o volume de titulante adicionado respectivamente, m é a massa de CAM. Os subscritos i e e referem-se as concentrações de prótons e hidroxilas iniciais e no equilíbrio respectivamente.

2.4. Estudo do pH

O pH foi estudado em sistemas contendo solução de 30 mL de Pb(II) 50 mg.L^{-1} variando o pH de 4 a 8 mediante a adição de HCl ou NaOH e a massa de CAM em 10 a 60 mg, onde foi mantida por agitação por 1 h em agitador Nova ética modelo 109 e a concentração residual de Pb(II) foi determinada por FAAS. A quantidade de Pb(II) adsorvida em CAM foi determinada pela equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Em que Q_e , é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_0 concentração inicial do metal, C_e a concentração do metal em equilíbrio, V é o volume de solução contendo adsorbato e m a massa do adsorvente. O percentual de remoção, R (%) foi obtido utilizando a equação 3.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)V}{C_0} \quad (3)$$

2.5. Estudo do tempo e cinética de adsorção

Amostras contendo 10 mg e 80 mg de CAM foram coletadas em contato com 30 mL da solução de Pb(II) 50 mg.L^{-1} a 25°C. O sistema foi mantido sob agitação por 24 h, e foram recolhidos em intervalos de tempo de 5 a 60 minutos, em seguida foram filtradas em papel filtro Qualy e diâmetro de poro 14 μm . O teor de Pb(II) residual

foi determinado por FAAS. O estudo da cinética de adsorção do Pb^{2+} no adsorvente foi analisado em termos das equações de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem. A equação de pseudo 1ª está mostrada abaixo:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - qt) \quad (4)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de sorção de pseudo 1ª ordem, qt (mg/g) denota a quantidade adsorvida no tempo t (min) e q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio. Depois de definido a integração pela aplicação da condição $qt = 0$ no $t = 0$ e $qt = qt$ no $t = t$ a equação se torna:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (5)$$

A constante de sorção, k_1 , pode ser obtida a partir da inclinação linear gerada através da plotagem de $\log(q_e - qt)$ versus t .

A equação de pseudo 2ª ordem pode ser escrita como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - qt)^2 \quad (6)$$

Onde k_2 (g/mg min) é a constante de velocidade. Integrando a equação (6) e aplicando as condições $qt = 0$ no $t = 0$ e $qt = qt$ no $t = t$ temos:

$$\frac{1}{q_e - qt} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (7)$$

A seguinte equação pode ser obtida no rearranjo da equação (8) em uma forma linear:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

A constante de sorção, K_2 e q_e podem ser obtidas pela interseção e inclinação, geradas a partir da plotagem de t/qt versus t .

2.6. Estudo da concentração inicial e isothermas de adsorção

Amostras de 10 mg e 80 mg de CAM foram postas em contato em soluções de 30 mL de $Pb(II)$ em concentração variáveis de 20 a 140 mg.L^{-1} . O sistema foi mantido sob agitação constante por 1 h e temperatura de 25°C. Então filtrou-se e quantificou-se o teor de $Pb(II)$ por FAAS. A quantidade de $Pb(II)$ residual foi determinada de acordo a equação 9. Os dados experimentais das mesmas foram comparados com os modelos de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Freundlich fornece a capacidade de adsorção q_e calculada pela equação (9).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Onde, KF é a constante de Freundlich (mg.g^{-1}), n é um parâmetro empírico, a constante de Freundlich (KF) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da equação (10).

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

O gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com interseção igual a $\ln KF$ e inclinação igual a $1/n$. A expressão proposta por Langmuir é descrita pela Equação (11):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + q_m C_e} \quad (11)$$

Onde, k_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada (L.g^{-1}), Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no

equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg. g^{-1}). A equação linearizada de Langmuir é expressa na Equação (12):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{k_L} \quad (12)$$

2.7. Dessorção

A dessorção foi realizada utilizando planejamento fatorial 2^4 , que consiste no estudo de quatro variáveis em dois níveis, tendo como variáveis a concentração do ácido, o tempo de agitação, volume do ácido, o tipo de ácido nos níveis, sendo ácido clorídrico e ácido nítrico, conforme apresentado na Tabela 1. Cerca de 80 mg de CAM, previamente adsorvido com Pb(II), foi adicionado a tubos cilíndricos plásticos. Então procedeu-se com a dessorção de acordo ao planejamento utilizado.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do adsorvente

A área superficial foi medida por adsorção de nitrogênio e calculada sendo $0.5529 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obtida a partir da equação BET. Esses valores baixos podem ser devido a presença do oxigênio presente como complexo na forma CxOy , segundo Cheremisinoff e Ellerbusch [20] o oxigênio reage com o carbono para formar esse complexo físico-químico de composição variável, que não pode ser deslocado pelo nitrogênio utilizados no método BET. O espectro de infravermelho da Figura 1 mostra os grupos funcionais presentes na superfície do CAM.

Tabela 1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2^4 .

VARIÁVEL	NÍVEIS		
	-1	0	+1
[Ácido] (mol.L^{-1})	0,1	0,55	1,0
Tipo do ácido	HCl	HCl : HNO ₃	HNO ₃
Tempo (min.)	10	35	60
Volume (mL)	10	20	30

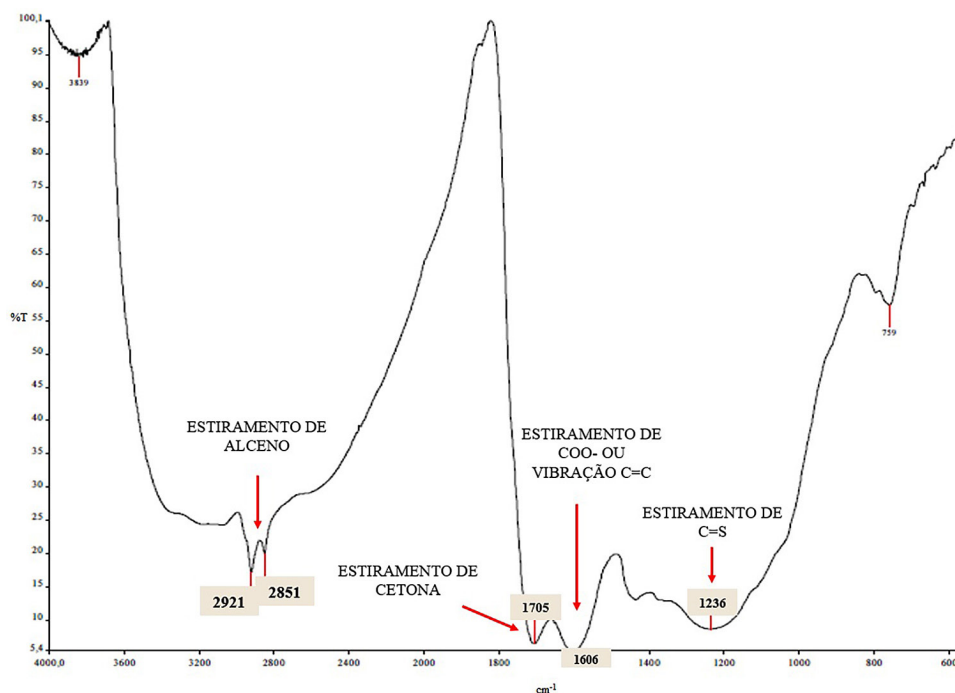


Figura 1: Espectro FTIR do carvão ativado derivado do caroço de manga (CAM).

A partir do espectro obtido as possíveis atribuições aos picos são: 2921–2851 cm^{-1} vibração de estiramento de alceno, 1705 cm^{-1} vibração de estiramento de cetona, 1606 cm^{-1} vibração simétrica e assimétrica de estiramento de COO^- ou vibração $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos e 1236 cm^{-1} vibração de estiramento de $\text{C}=\text{S}$ [21]. Estes grupos presentes na superfície do CAM favorecem a adsorção de íons metálicos, agindo como auxiliar na adsorção, pois cargas negativas e pares de elétrons não ligantes, agindo como base, favorecendo a interação com cátions metálicos.

3.2. Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Os resultados obtidos indicam que para o CAM, o ponto de carga zero é de aproximadamente 3,0. Portanto pode-se assegurar que numa faixa de pH (1,00 – 3,00) a superfície dos sítios ativos do CAM apresenta cargas positivas, o que mostra que em pH maior que o PCZ a adsorção de espécies positivas é favorecida.

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. Mudanças no pH podem favorecer a não a dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente, pode vir a afetar o processo adsorptivo, dessa forma se faz necessário determinar as propriedades eletroquímicas do adsorvente [22].

Os valores de PCZ podem determinar que o caráter ácido ou básico do carvão ativado depende do pH da solução e da interação com a carga líquida da superfície do carvão ativado [23]. De modo a favorecer o processo adsorptivo, as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática. A adsorção de cargas positivas em qualquer adsorvente será favorecida para operações de valores de pH maiores que o do PCZ, enquanto que a adsorção de cargas negativas será favorecida para operações abaixo do PCZ. A Figura 2 ilustra o gráfico de determinação do ponto de carga zero para carvão ativado derivado do caroço de manga.

3.3. Estudo do pH

O efeito do pH está demonstrado na Figura 3 onde mostra que a remoção de Pb(II) aumenta com o pH da solução.

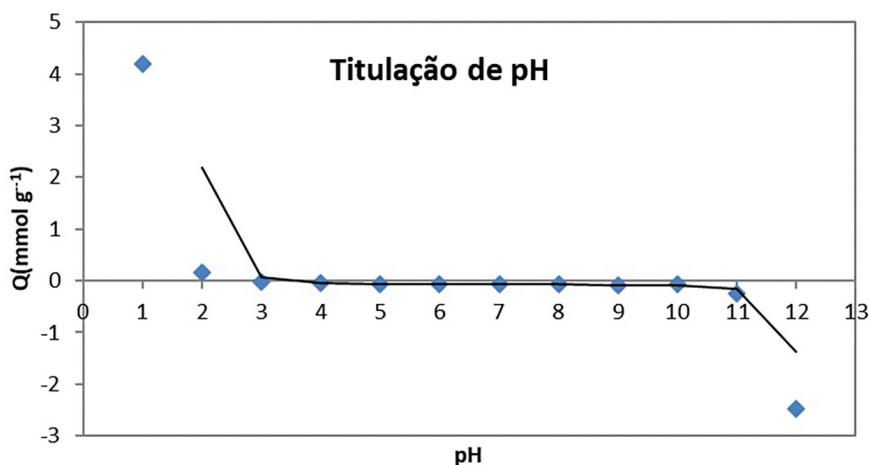


Figura 2: Isoterma de afinidade de prótons para o CAM.

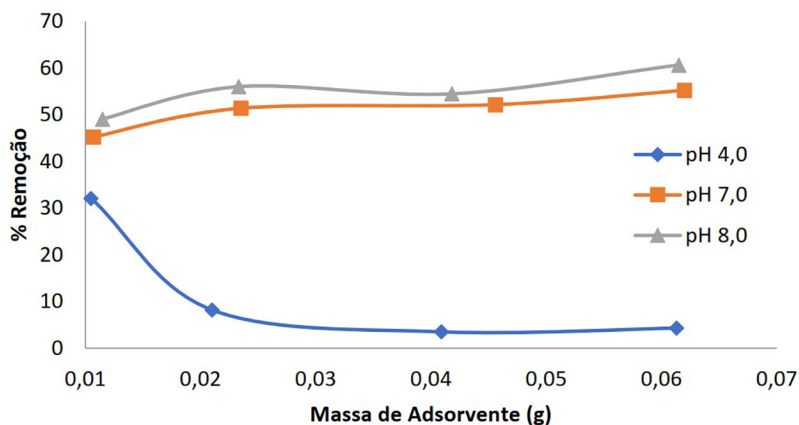


Figura 3: Estudo do pH do meio e da massa de adsorvente para 30 mL de solução de Pb(II) 50 mg L^{-1} , tempo de 1 h de agitação.

O estudo do pH na adsorção de íons de chumbo foi realizado em temperatura $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ agitado por 1 hora, concentração inicial de Pb^{2+} 50 mg.L^{-1} , variando a massa do CAM $0,01\text{--}0,06 \text{ g}$ e o pH da solução de 4,0, 6,7 e 7,9. Na Figura 3 observa-se em pH básico a porcentagem de remoção de Pb^{2+} aumenta, e em pH 7,9 obteve o maior percentual de remoção de Pb^{2+} que corresponde a 60% com massa do CAM em 0,06g, logo a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção aumentam com a elevação do pH [24]. No entanto, não houve diferença significativa na remoção de Pb^{2+} mostrada entre o pH 6,7 e 7,9.

Apesar de perceber esse maior percentual de remoção em pH elevado, não se estudou o pH maior que 8 de forma a evitar a precipitação do hidróxido de chumbo de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [25]. Em pH básico a superfície do CAM apresenta carga negativa contrária a carga do metal, sendo assim o Pb^{2+} é atraído, aumentando a taxa de remoção, de forma contrária observa-se que em pH ácido a superfície do CAM apresenta carga positiva assim como a Pb^{2+} havendo assim repulsão entre as cargas o ocasiona a baixa taxa de remoção, explicando dessa forma a baixa porcentagem de remoção de Pb^{2+} em pH 4.

3.4. Estudo da concentração de chumbo

A relação entre a concentração de Pb (II) e a porcentagem de remoção está demonstrada na Figura 4.

O estudo mostrou que para massa de CAM 0,01 g a taxa de remoção de chumbo tornou-se constante em 60 mg/L de Pb^{2+} e equivale a 20% de remoção. Para 0,8 g de CAM a taxa de remoção de chumbo tornou-se constante em 120 mg/L e equivale a 32%. Com esses resultados fica bem claro que o tempo de agitação necessário para captação máxima dos íons do metal pelo CAM é dependente da concentração inicial do íon do metal, logo nesse estudo a porcentagem de remoção diminuiu em concentrações maiores de Pb^{2+} por ter sido realizado em somente 1 hora de agitação. Esse dado é importante por causa do tempo de equilíbrio que é um dos parâmetros para a aplicação de planta de tratamento econômico de águas residuais.

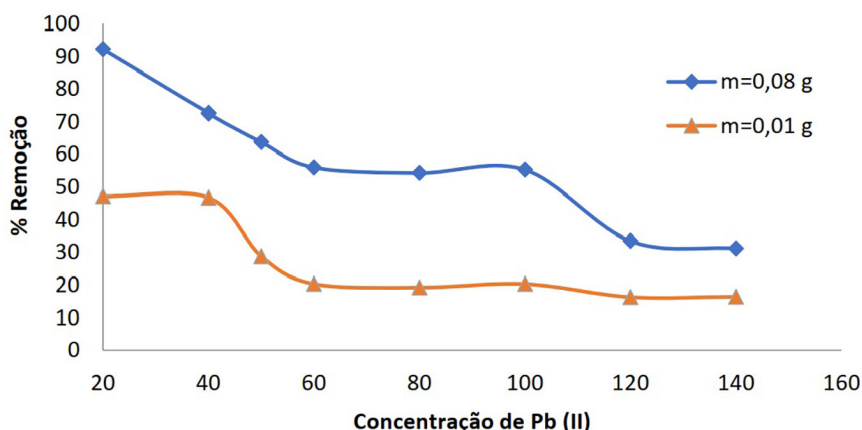


Figura 4: Estudo da concentração da solução de Pb(II) $20\text{--}140 \text{ mg L}^{-1}$. Volume de 30 mL de solução, tempo de adsorção de 1 hora e pH = 6,7.

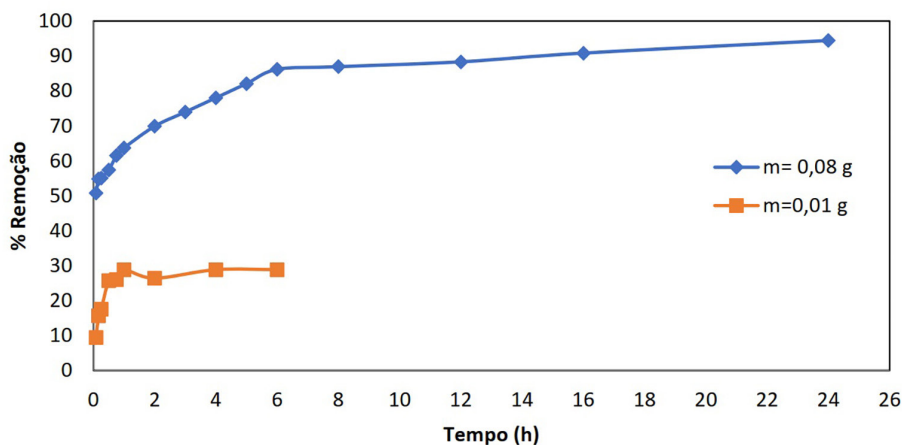


Figura 5: Estudo da porcentagem de remoção com relação ao tempo de adsorção para 30 mL de solução de Pb(II) 50 mg L^{-1} , pH = 6,7.

3.5. Estudo do tempo de adsorção

A importância do tempo vem com a necessidade por identificação de possíveis processos mais rápidos de remoção de íons que testados por um novo adsorvente obtendo o tempo ótimo para completar a remoção do cátion escolhido. O estudo tempo de adsorção pela porcentagem de remoção está demonstrado na Figura 5.

Como a diferença de remoção de Pb^{2+} mostrada entre o pH 6,7 e 7,9 não foi significativa, foi utilizado o pH 6,7 no estudo do tempo de adsorção. Para 0,01 g de CAM avaliou-se a taxa de remoção em 6 h de agitação, para 0,08 g de CAM avaliou-se em 24 h de agitação, temperatura $25 \pm 0,5^\circ C$ e tendo a concentração inicial de Pb^{2+} 50 mg L^{-1} . Ao atingir um valor constante, a quantidade de íons adsorvidos pelo CAM estava em equilíbrio dinâmico com a quantidade de dessorvida.

A remoção de Pb^{2+} aumenta com tempo de adsorção até atingir o equilíbrio, para 0,01 g de CAM atingiu-se o equilíbrio em 2 h obtendo uma taxa de remoção de 29% e para 0,08 g de CAM foi necessário 12 h obtendo taxa de remoção de Pb^{2+} de 90%. A taxa de adsorção inicial é alta, bem como o acúmulo de $Pb(II)$ na superfície do CAM e isso é devido a grande quantidade de sítios ativos disponíveis inicialmente para a adsorção. Os sítios adsorventes restantes são difíceis de serem ocupados devido à força de repulsão entre o adsorvato na superfície sólida e na fase líquida, além da dificuldade do $Pb(II)$ se difundir internamente no interior dos poros [26].

A quantidade de massa do bioadsorvente é relativa à porcentagem de remoção, por isso observou-se uma maior remoção em 0,8 g de CAM porque a quantidade de sítios de adsorção livre é maior que em 0,01 g e por isso o maior tempo até atingir o equilíbrio.

3.6. Estudo da cinética de adsorção

Nesse trabalho foi empregado o modelo cinético de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem. Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros e coeficiente de correlação obtidos dos modelos cinéticos.

O modelo de pseudo-segunda ordem se adequa melhor aos valores encontrados experimentalmente, como está representado pelo coeficiente de correlação R^2 0,997 e 0,995 e pela capacidade máxima de adsorção (q_e), com valores de $17,58 \text{ mg.g}^{-1}$ e $40,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para massa de 80 mg e 10 mg, respectivamente.

A Figura 6 apresenta a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, da forma como é descrita pela equação (12), aplicada aos resultados do estudo do tempo de adsorção.

Tabela 2: Parâmetros e coeficiente de correlação obtidos dos modelos cinéticos.

CARVÃO (g)	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
	q_e (mg.g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg.g^{-1})	K_2 (min^{-1})	R^2
CAM – 0,08	10,253	0,00926	0,939	17,58	0,03067	0,997
CAM – 0,01	0,51	0,00126	0,4815	40,5	0,01083	0,995

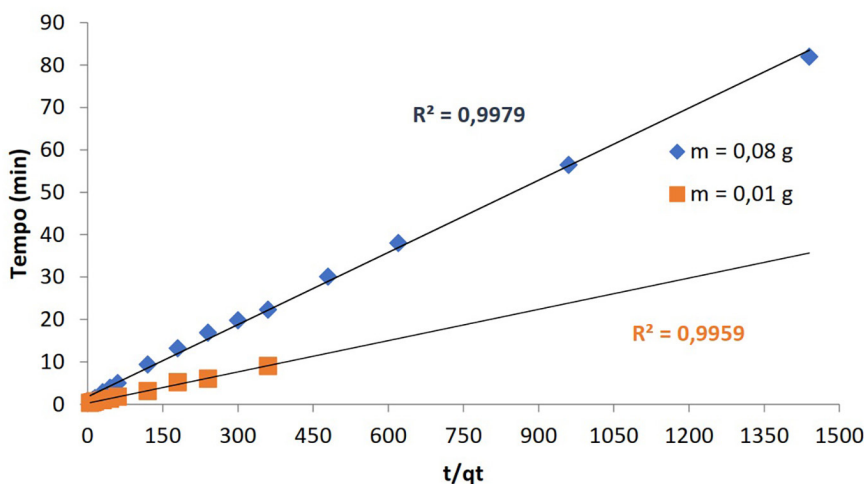


Figura 6: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para CAM 80 mg e 10 mg.

3.7. Isotermas de adsorção

Para esse estudo foi considerado a relação entre a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente em temperatura constante. A construção da isoterma para o Pb (II) foi adotada utilizando as condições: tempo de agitação 24 h, pH 6,7, massa de CAM 0,8 g e 0,1 g, concentração de Pb²⁺ 20 a 140 mg·L⁻¹ e temperatura 25 ± 0,5°C. A Tabela 3 apresenta as constantes obtidas a partir da linearização dos dois modelos aplicados ao processo de adsorção.

Nas Figuras 7 e 8 estão os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para as massas de 80 mg e 10 mg.

Com os resultados obtidos observa-se que os valores do coeficiente de correlação (R²) para os modelos de Freundlich e Langmuir foram altos, mas o modelo de Freundlich é o que melhor se adequa ao processo de adsorção de Pb(II) em CAM porque apresenta um valor maior do coeficiente de correlação. A constante n representa a intensidade de adsorção, e quando estes valores de n estiverem na faixa 1 < n < 10 indicam adsorção favorável [27, 28]. Logo nesse estudo o processo de adsorção se adequou ao modelo de Freundlich, através da constante n a adsorção pode ser considerada favorável, logo pode-se inferir que a adsorção de íons Pb(II) no CAM acontece em múltiplas camadas.

Na literatura, observa-se que existem diferentes tipos de biomassas para remoção de metais de soluções aquosas, a Tabela 4 traz estudos realizados com uso de diferentes biomassas em processos de adsorção para remoção de Pb (II) em soluções aquosas e suas capacidades máximas de adsorção, através do Qm de Langmuir.

O valor de Qm obtido para o CAM foi igual ou superior obtidos se comparado aos outros materiais precursores. O que demonstra a elevada capacidade de adsorção da biomassa estudada, sendo assim um material promissor para o tratamento de corpos d'água contaminados com esse metal. Para a escolha de qual seria viável para utilização, além dos valores de remoção, deve se levar em consideração a disponibilidade regional do material, bem como características de rendimento e capacidade de regeneração.

Tabela 3: Constantes obtidas das isotermas de adsorção para o chumbo em 25 ± 0,5°C e pH 6,7.

CARVÃO (g)	MODELO DE LANGMUIR			MODELO DE FREUNDLICH		
	Qm (mg.g ⁻¹)	KL	R ²	kf	N	R ²
0,08 g	78,54	0,3927	0,969	0,869	1,006036	0,999
0,01 g	76	3,2894	0,926	0,524	1,16	0,94

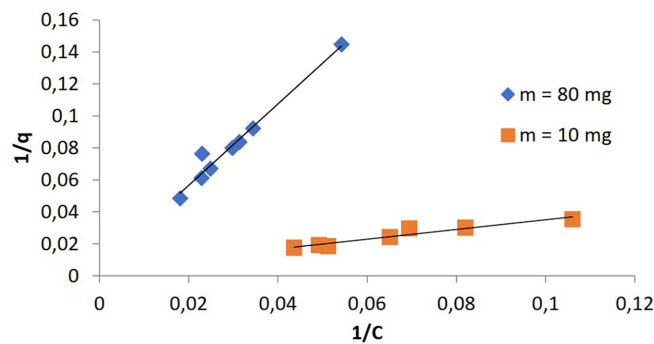


Figura 7: Modelo de Langmuir para adsorção de CAM 80 mg e 10 mg.

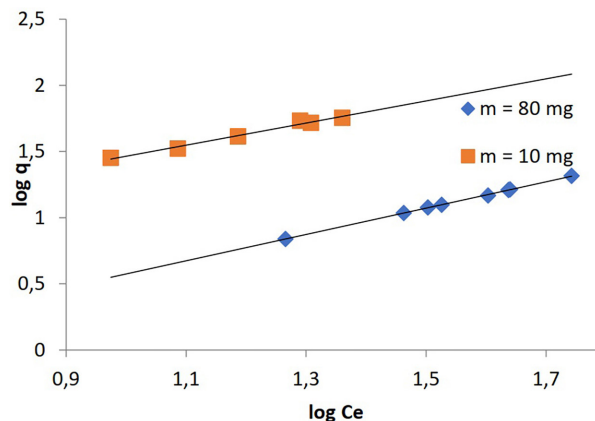


Figura 8: Modelo de Freundlich para adsorção de CAM 80 mg e 10 mg.

Tabela 4: Capacidades máximas de adsorção (mg/g) de Pb²⁺ de Langmuir de diversas biomassas.

MATERIAIS PERCURSORES	AGENTE MODIFICADOR	CONCENTRAÇÃO PB(II) (mg L ⁻¹)	QM (mg/g)	REFERÊNCIAS
Sabugo de milho	Sem modificação química	2–50	7,67	[29]
Casca de café	Sem modificação química	50–400	37,04	[30]
Bagaço de cana de açúcar	HCl	2–80	4,7	[31]
Casca de manga	Dianidrido de EDTA	130–400	306,33	[32]
Polpa de café	Sem modificação química	20–500	24,10	[33]
Sementes de Cominho Preto	H ₂ SO ₄	20–100	17,98	[34]
Caroço de manga	H ₂ SO ₄	20–120	78,54	Este autor

3.8. Dessorção

A matriz de experimentos para planejamento fatorial 2⁴, com ponto central e resposta (eficiência de desorção) para obter os resultados em porcentagem obtidas na desorção estão descritos na Tabela 5.

A utilização dessa matriz permitiu otimizar as condições experimentais utilizando um número pequeno de experimentos e ainda pode estudar o grau de significância das variáveis e seus respectivos efeitos sobre a resposta analítica. A partir dos resultados encontrados na matriz de experimentos foi possível montar um gráfico de Pareto (Figura 9), para indicar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

Ao analisar o gráfico de Pareto, nota-se que somente a concentração do ácido tem significância no processo de desorção. A Tabela 6 mostra as condições otimizadas para a desorção, que de forma simples pode-se regenerar o carvão ativado derivado do caroço de manga.

Com os resultados obtidos a partir da Figura 9 e da Tabela 6, é possível observar que a variação dos parâmetros estudados apresentou influência na resposta, sendo possível realizar o processo de desorção, tendo o melhor rendimento na concentração 1,0 mol. L⁻¹, sendo possível utilizar HCl ou HNO₃, com tempo de 35 minutos e um volume de 20mL.

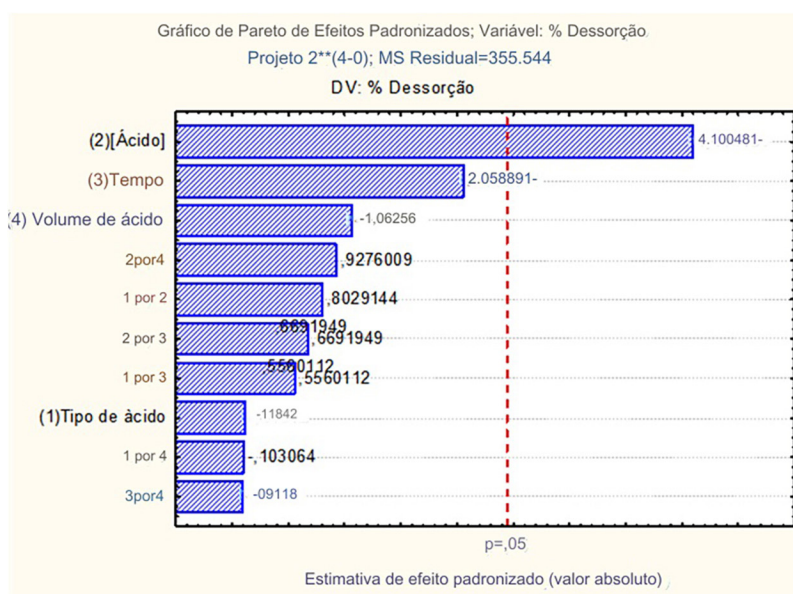


Figura 9: Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial de 2⁴.

Tabela 5: Matriz de experimentos para planejamento fatorial 2⁴ com resposta.

EXPERIMENTO	TIPO ÁCIDO	ÁCIDO (mol.L ⁻¹)	TEMPO (MIN)	VOLUME ÁCIDO	% DESSORÇÃO
1	HCl	0,1	10	0,03	65,11
2	HNO ₃	0,1	10	0,03	30,40
3	HCl	1	10	0,03	57,25
4	HNO ₃	1	10	0,03	70,62
5	HCl	0,1	60	0,03	51,20
6	HNO ₃	0,1	60	0,03	57,40
7	HCl	1	60	0,03	90,66
8	HNO ₃	1	60	0,03	105,22
9	HCl	0,1	10	0,01	27,97
10	HNO ₃	0,1	10	0,01	16,90
11	HCl	1	10	0,01	67,46
12	HNO ₃	1	10	0,01	74,44
13	HCl	0,1	60	0,01	39,68
14	HNO ₃	0,1	60	0,01	44,52
15	HCl	1	60	0,01	92,93
16	HNO ₃	1	60	0,01	83,84
17	HCl/HNO ₃	0,55/0,55	35	0,02	98,21

Tabela 6: Condições otimizadas para a dessorção.

VARIÁVEL	VALOR
[Ácido] (mol.L ⁻¹)	1,0
Tipo do ácido	HCl ou HNO ₃
Tempo (min.)	35
Volume (mL)	20

4. CONCLUSÕES

O estudo mostrou a utilização do CAM como adsorvente para adsorção de Pb²⁺ em meio aquoso. A adsorção mostrou-se fortemente dependente do pH, quantidade de CAM, concentração inicial de Pb²⁺ e tempo de adsorção. O uso do FTIR para a caracterização do CAM nos deu uma ideia dos grupos funcionais presentes na superfície mostrando assim a principais interações formadas entre metal-adsorvente.

Com criação do modelo da isoterma de adsorção mais adequado ao sistema, pode-se obter a informação da adsorção do CAM, a qual ocorre em multicamadas, ou seja, a Isoterma de Freundlich foi o modelo aplicado a esse sistema. Os dados experimentais indicaram que o modelo cinético de pseudo 2^a ordem se adequou melhor aos resultados, sendo o estudo de cinética importante para o design de processos mais eficiente de tratamento de águas residuais.

Os estudos mostraram uma remoção de 90% na concentração de Pb²⁺. Portanto, a biomassa a partir do caroço da manga modificada em carvão ativado para uso em processos de adsorção mostrou-se eficiente para remoção desse metal, sendo viável sua aplicação no tratamento de efluentes químicos aquosos.

5. AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo suporte técnico e financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] MESQUITA JUNIOR, J.S., *et al.*, “Celulose (*Mangifera indica*) modificada por melamina-sílica aplicada no tratamento de efluentes com precipitação quimicamente assistida”, *Research Social Development*, v. 10, n. 6, pp. e3710615331, 2021. doi: <http://doi.org/10.33448/rsd-v10i6.15331>.

- [2] BRESSAN, P.H., GEREMIAS, R., SOUZA, E.L., “Resíduo da indústria cervejeira como precursor de carvão ativado comparado a outros resíduos agroindustriais: uma revisão”, *Evidência*, v. 20, n. 2, pp. 141–148, 2020. doi: <http://doi.org/10.18593/eba.25575>.
- [3] CONSOLIN FILHO, N., RIBOLDI, L.C.O., GONÇALVES, M.S., *et al.*, “Estudo cinético da adsorção de chumbo em biocarvão de Poincianell pluviosa var. peltophoroides (Benth.) L. P. Queiroz”, *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v. 11, n. 6, pp. 472–478, 2020. doi: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.006.0038>.
- [4] NUNES, C.S., CASTILLO, A.S., RAMOS, J.P., *et al.*, “Potencial de resíduo não processado proveniente da obtenção do silício metálico como adsorvente do corante vermelho de metila”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 28, n. 1, pp. e20230018, 2023. doi: <http://doi.org/10.1590/1517-7076-rmat-2023-0018>.
- [5] RIBAS, F.B.T., DA SILVA, W.L., “Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, n. 2, pp. e13212, 2022. doi: <http://doi.org/10.1590/s1517-707620220002.1312>.
- [6] D’AMELIO, M.T.S., TOLEDO, J.A.G., ALMEIDA, A.S.C., “Estudo da adsorção de chumbo utilizando bagaço de cana-de-açúcar ativado”, *Ensaio USF*, v. 4, n. 1, pp. 43–62, 2020. doi: <http://doi.org/10.24933/eusf.v4i1.149>.
- [7] MORELLO, M., *et al.*, “Biomassa para produção de Energia Sustentável”, *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, v. 16, pp. 81–102, 2020.
- [8] FONSECA, L.A., DE CASTRO, M.M.F., PEREIRA, M.A., “Estudo das características do carvão ativado a partir do bagaço da cana-de-açúcar na adsorção do Chumbo em efluentes industriais”, *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 12, pp. 117642–117667, 2021. doi: <http://doi.org/10.34117/bjdv7n12-495>.
- [9] DE CASTRO, B., *et al.*, “Material biossorvente para remoção de metais potencialmente tóxicos em água de abastecimento”, *Ciência e Natura*, v. 42, pp. e19, 2022. doi: <http://doi.org/10.5902/2179460X35057>.
- [10] LIMA, L.R., *et al.*, “Remoção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando resíduo de açaí (Euterpe oleracea Mart.) como biossorvente em solução aquosa”, *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 5, 2020. doi: <http://doi.org/10.21577/1984-6835.20200086>.
- [11] GONÇALVES JUNIOR, A.C., *et al.*, “Biossorção de Cu (II) e Zn (II) utilizando o endocarpo de açaí Euterpe oleracea M. em solução aquosa contaminada”, *Acta Scientiarum. Technology*, v. 38, n. 3, pp. 361–370, 2016. doi: <http://doi.org/10.4025/actascitechnol.v38i3.28294>.
- [12] ANTUNES, E.C.E.S., PEREIRA, J.E.S., FERREIRA, R.L.S., *et al.*, “Remoção de corante têxtil utilizando a casca de abacaxi como adsorvente natural”, *Holos*, v. 3, n. 34, pp. 81–97, 2018. doi: <http://doi.org/10.15628/holos.2018.5334>.
- [13] FRANCISKIEVICZ, A.C., NICOLIN, D.J., SOUZA, F.B., “Reaproveitamento do bagaço de malte na biossorção do corante têxtil neolan preto wa”, *Revista Tecnologia e Sociedade*, v. 16, n. 41, pp. 15–30, 2020. doi: <http://doi.org/10.3895/rts.v16n41.11751>.
- [14] OLIVEIRA, M.A.B., *et al.*, “Potencialidades da cinza de biomassa do beneficiamento de óleo de palma para materiais à base de cimento. Parte I: caracterização microestrutural, mineralógica e atividade pozolânica”, *Brazilian Journal of Development, Curitiba*, v. 7, n. 3, pp. 27972–27986, 2021. doi: <http://doi.org/10.34117/bjdv7n3-487>.
- [15] NTSOANE, M.L., ZUDE-SASSE, M., MAHAJAN, P., *et al.*, “Quality assessment and postharvest technology of mango: a review of its current status and future perspectives”, *Scientia Horticulturae*, v. 249, pp. 77–85, 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.scienta.2019.01.033>.
- [16] SIMÕES, W.L., ANDRADE, V.P., MOUCO, M.A.C., *et al.*, “Produção e qualidade da mangueira ‘Kent’ (*Mangifera indica* L.) submetida a diferentes lâminas de irrigação no semiárido nordestino”, *Rev Agro Amb*, v. 14, n. 2, pp. 305–314, 2021. doi: <http://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n2e7832>.
- [17] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613>, acessado em maio de 2022.
- [18] MENDES, M.L.M., RIBEIRO, A.P.L., ALMEIDA, E.C., “Efeitos da acidificação nas propriedades físico-químicas e funcionais do amido de sementes de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins”, *Revista Ceres*, v. 62, n. 3, pp. 225–232, 2015. doi: <http://doi.org/10.1590/0034-737X201562030001>.
- [19] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, pp. 309–319, 1938. doi: <http://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

- [20] CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F., *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1978.
- [21] GOMEZ-SERRANO, V., ACEDORAMOS, M., LOPEZPEINADO, A., *et al.*, “Oxidations of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FT-IR”, *Fuel*, v. 73, n. 3, pp. 387–395, 1994. doi: [http://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90092-2](http://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90092-2).
- [22] PERILLI, T.A.G., “Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de manganês”, *Holos*, v. 3, pp. 264–271, 2014. doi: <http://doi.org/10.15628/holos.2014.1777>.
- [23] ALMEIDA, N.P., SANTOS, K.G., “Ensino do Laboratório de Engenharia Química baseado em projeto: adsorção de gasolina empregando casca de banana”, *Research Social Development*, v. 9, n. 3, pp. e184932716, 2021. doi: <http://doi.org/10.33448/rsd-v9i3.2716>.
- [24] BERNARDES, P.D., FARIA, A.C.Q., SALLA, M.R., *et al.*, “Remoção de chumbo (II) de solução aquosa por nanopartículas magnéticas (MnFe₂O₄) funcionalizadas com poliestireno sulfonado”, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 27, n. 6, pp. 1133–1144, 2022. doi: <http://doi.org/10.1590/s1413-415220210277>.
- [25] POWELL, K.J., BROWN, P.L., BYRNE, R.H., *et al.*, “Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The Pb²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 81, n. 12, pp. 2425–2476, 2009. doi: <http://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-03-05>.
- [26] TAVARES, F.P., *et al.*, “Methylene Blue Biosorption using sawdust of the Apuleia Leiocarpa genus”, *Research Social Development*, v. 9, n. 7, pp. e796974768, 2020. doi: <http://doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4768>.
- [27] SENA, M.M., ALCÂNTARA, G.B., BUSATO, J.G., *et al.*, “Multiple to assess copper behavior in soils from a tropical savanna toposequence”, *International Journal of Environmental Research*, v. 12, n. 2, pp. 1–13, 2018. doi: <http://doi.org/10.1007/s41742-018-0082-2>.
- [28] ABBAS, M., “Modeling of adsorption isotherms of heavy metals onto Apricot stone activated carbon: Two parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters”, *Materials Today: Proceedings*, v. 43, pp. 3359–3364, 2020. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.320>.
- [29] ORÉ JIMÉNEZ, F., LAVADO MEZA, C., BENDEZÚ MONTES, S., “Biosorción de Pb (II) de Aguas Residuales de Mina Usando el Marlo de Maíz (*Zea mays*)”, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 81, n. 2, pp. 122–134, 2015. doi: <http://doi.org/10.37761/rsqp.v81i2.20>.
- [30] ALHOGBI, B.G., “Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 6, pp. 21–25, 2017. doi: <http://doi.org/10.1016/j.scp.2017.06.004>.
- [31] PAZ, J.E.M., *et al.*, “Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado”, *Holos*, v. 8, pp. 3–18, 2018. doi: <http://doi.org/10.15628/holos.2018.7544>.
- [32] MOYO, M., PAKADE, V.E., MODISE, S.J., “Biosorption of lead(II) by chemically modified *Mangifera indica* seed shells: adsorbent preparation, characterization and performance assessment”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 111, pp. 40–51, 2017. doi: <http://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.007>.
- [33] GÓMEZ-AGUILAR, D.L., RODRÍGUEZ-MIRANDA, J.P., BARACALDO-GUZMÁN, D., *et al.*, “Biosorption of Pb(II) using coffee pulp as a sustainable alternative for wastewater treatment”, *Applied Sciences (Basel, Switzerland)*, v. 11, n. 13, pp. 6066, 2021. doi: <http://doi.org/10.3390/app11136066>.
- [34] THABEDE, P.M., SHOOTO, N.D., NAIDOO, E.B., “Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds”, *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 33, pp. 39–50, 2020. doi: <http://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002>.