



# 7<sup>th</sup> INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION FOR ACHIEVING SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS”

## Desenvolvimento de Biossorventes a partir de Biomassa da Canola para Remoção de Pb<sup>2+</sup>

GONÇALVES JR., A.C.<sup>a</sup>, SCHWANTES, D.<sup>b</sup>, CAMPAGNOLO, M.A.<sup>c</sup>, BRACCINI, A. L.<sup>d</sup>, CONRADI JR., E.<sup>a</sup>, ZIMMERMAN, J.<sup>a</sup>, MANFRIN, J.<sup>a</sup>, DE OLIVEIRA, V.H.D.<sup>a</sup>

a. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Campus de Marechal Cândido Rondon – Brasil

b. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Setor Palotina - Brasil

c. Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR, Campus de Toledo - Brasil

d. Universidade Estadual de Maringá – UEM, Campus de Maringá - Brasil

\*[elio.conradi@outlook.com](mailto:elio.conradi@outlook.com)

### Resumo

A qualidade da água é de grande importância para a humanidade, sendo alvo de discussões internacionais (ONU) que objetivam assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de remoção de Pb<sup>2+</sup> de águas por meio de resíduos sólidos (torta) do híbrido de canola Hyola 411, mediante processo de adsorção. Neste estudo foram desenvolvidos quatro biossorventes, sendo eles: C. *in natura*, o qual foi precursor dos adsorventes modificados (C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e C. NaOH), os quais foram caracterizados por meio de MEV, FT-IR, pH<sub>PCZ</sub>, estabilidade térmica por TG/DTG e características texturais por BET e BJH). Também foram realizados estudos relacionando a possível interação entre o pH da solução de Pb<sup>2+</sup> e a relação massa adsorvente/volume de solução, bem como estudos de cinética (modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula) e equilíbrio de adsorção (modelos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich), além de alguns parâmetros termodinâmicos ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ). Os resultados obtidos para pseudo-segunda ordem sugerem a quimissorção de Pb<sup>2+</sup> (HO & MCKAY 1999) pelos adsorventes de canola. Foi observado bom ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich, sugerindo adsorção em mono e multicamadas. Os maiores valores de Q<sub>m</sub> e K<sub>f</sub> foram obtidos para C. NaOH. Bom ajuste também foi observado para D-R, com C. NaOH apresentando valores de E > 8 kJ mol<sup>-1</sup>, sugerindo quimissorção de Pb<sup>2+</sup>. O adsorvente C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi a exceção dentre as modificações, exibindo  $\Delta H$  positivo, ou seja, sugerindo um sistema endotérmico. Os demais adsorventes exibiram  $\Delta H < 0$ , ou seja, constituindo sistemas exotérmicos. Os valores de  $\Delta G < 0$  indicam a ocorrência de adsorção espontânea de Pb<sup>2+</sup>. Já os valores de  $\Delta S$  positivos ilustram o aumento da desordem e aleatoriedade da interface sólido/solução, tendendo a irreversibilidade da reação, o que corrobora com a ideia de uma adsorção química entre Pb<sup>2+</sup> e os adsorventes. Desta maneira, conclui-se que a torta de canola modificada com NaOH apresenta grande potencial para uso na remoção de Pb<sup>2+</sup> de águas contaminadas, com aumento médio de 2,6X na capacidade de adsorção, representando uma excelente alternativa ambiental e econômica para remoção deste elemento tóxico do meio ambiente. O uso destes adsorventes renováveis pode contribuir significativamente em sistemas de tratamento de águas, além de constituir-se de uma nova e importante destinação para resíduos da agroindústria da canola, auxiliando desta forma no desenvolvimento de uma sociedade sustentável.

**Palavras-chave:** adsorventes modificados, metais tóxicos, contaminação, sorção.

“CLEANER PRODUCTION FOR ACHIEVING SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS”

Barranquilla – Colombia – June 21<sup>st</sup> and 22<sup>nd</sup> - 2018

## 1. Introdução

A preocupação com os compartimentos ambientais, bem como a necessidade de garantir sua qualidade e conservação está em pauta por todo o planeta em virtude de relacionarem-se diretamente com a cadeia produtiva mundial (BAN *et al.* 2014). Contudo, as mais diversas atividades antrópicas têm comprometido o meio ambiente, e em especial a qualidade dos recursos hídricos, principalmente devido a liberação de contaminantes, dos quais merecem destaque os metais tóxicos (Schwantes *et al.* 2016). Devido a grande importância da qualidade da água, esta foi incluída aos objetivos globais de Desenvolvimento Sustentável da ONU – Organização das Nações Unidas, que visa assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água. Desta forma, tornam-se necessários estudos de processos que reduzam os níveis de contaminantes em águas, visando mitigar os danos causados.

A expansão e intensificação das atividades antrópicas constitui um grande risco para a conservação da qualidade dos recursos hídricos. Este compartimento ambiental, recebe grande importância em função da baixa disponibilidade na natureza, pois aproximadamente 0,3% de toda a água disponível no planeta Terra encontra-se armazenada em rios e lagos, que são as principais fontes de recurso para o ser humano e a realização das suas atividades (Schwantes *et al.* 2016). Dentre as diversas atividades antrópicas que causam impacto nos recursos hídricos, destacam-se as ligadas ao setor industrial e agropecuário, que geram, principalmente, contaminantes como os íons metálicos e/ou metais tóxicos. Quando a concentração destes metais ultrapassa o valor máximo permitido, pode ocorrer o comprometimento da qualidade do meio ambiente, culminando em danos a todos os seres vivos. Dentre os metais mais tóxicos que apresentam aspecto prejudicial ao meio ambiente, destaca-se o chumbo (Pb).

O Pb apresenta é empregado em indústrias de baterias (cerca de 71%), indústrias de pigmentos (12%), de ligas metálicas (7%), de munições para armas (6%) e de cabos e fios (3%) além de outras diversas áreas. Este metal é extremamente estável no meio ambiente e altamente tóxico para os seres vivos. Atualmente é classificado como o segundo mais perigoso elemento na lista de prioridade da Agência de Proteção Ambiental Americana, atrás somente do arsênio (As) (ATSDR, 2009). Quanto em contato com os seres humanos pode afetar praticamente todas as partes do organismo (principalmente sistema nervoso central, sangue e rins), inclusive podendo provocar a morte.

Diante disso, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias que apresentam alta eficiência na remoção de metais tóxicos de águas, sem onerar o custo final do tratamento, de forma a serem aplicadas em larga escala. De acordo com Ahmaruzzaman (2011), a remoção eficiente de íons metálicos de águas residuais tornou-se uma questão importante na atualidade. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana têm sido utilizados para a remoção de metais tóxicos de águas, no entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir volumes de lamas ou serem de alto custo, limitando o seu uso prático.

Dentre as alternativas para a remediação de compartimentos hídricos, o processo de adsorção apresenta boa prospecção, pois trata-se de uma tecnologia utilizada na remoção de poluentes que apresentam tanto composição orgânica como inorgânica (GONÇALVES Jr. *et al.* 2016). Embora, o uso destes materiais ainda não seja comum, em geral, apresentam boa capacidade de remoção de poluentes, constituindo-se de um método eficaz na remoção de metais tóxicos de soluções aquosas. Na últimas décadas, inúmeros estudos foram desenvolvidos objetivando o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e boa eficiência de remoção de poluentes (GONÇALVES Jr. *et al.* 2016; SCHWANTES *et al.* 2018; DOS SANTOS *et al.* 2010).

É importante mencionar que quando empregam-se resíduos agroindustriais como matéria prima para o desenvolvimento de adsorventes, diversas são as possibilidades, especialmente em um país agrícola como o Brasil, onde é grande a quantidade de resíduos gerados (biomassa), como ocorre no sul do Brasil com a canola. Empregada principalmente para a produção de óleo, o que corresponde a cerca de 40% do seu peso, a canola é superior a outras oleaginosas, tais como a soja, que produzem cerca de 20%. No país, seu cultivo ganha cada vez mais espaço em decorrência de seu grande potencial para produção de óleo. Outro fator que favorece este processo é a capacidade de adaptação da cultura a diferentes condições ambientais, sendo esta uma excelente alternativa para geração de renda das fazendas. Entretanto, o aumento na produção de canola no Brasil também resulta na maior geração de resíduos sólidos gerados por essa cultura (ESTEVEZ *et al.* 2014). Portanto, é importante destacar que

a cultura da canola poderá apresentar um valor agregado muito superior ao atual, uma vez que existem alternativas viáveis de utilização sustentável de seus resíduos.

Neste contexto, estudos de biossorção visam aprimorar o uso de biomateriais em função de sua viabilidade econômica, além do fato de serem biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Pesquisadores têm avaliado o uso destes materiais *in natura* e modificados quimicamente, como por exemplo, Gonçalves Jr. *et al.* (2016), que relatam a realização de modificações químicas e físico-químicas em adsorventes principalmente de origem vegetal, visando aumentar o potencial sortivo destas biomassas por meio da formação de novos grupos funcionais na superfície do adsorvente ou aumento da área superficial, ou Schwantes *et al.* (2018), que relatam o emprego de resíduos sólidos da mandioca, em seu estado natural e modificado, e seu emprego como adsorventes em processos adsorptivos na remoção de diversos metais tóxicos.

Observa-se que a utilização de biossorventes provenientes de resíduos da agroindústria apresentam grande prospecção como alternativa futura e sustentável na remediação de recursos hídricos contaminados. Paralelamente, o uso destas tecnologias poderá ser um importante recurso para que se possam alcançar os objetivos globais de Desenvolvimento Sustentável da ONU, uma vez que esta técnica pode contribuir para a maior disponibilidade e gestão sustentável da água, além de representar uma importante destinação para resíduos da agroindústria e auxiliar no desenvolvimento de uma sociedade mais justa, igualitária e sustentável.

## 2. Material e Métodos

Os grãos de canola empregados nesta pesquisa (genótipo Hyola 411) foram obtidos junto ao departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR), os quais foram secos em estufa a 65°C durante 48h e triturados em liquidificador industrial. Após esses processos, o óleo foi extraído por meio de sistema tipo Soxhlet (IUPAC, 1988), com posterior secagem em estufa a 60°C por 24h, etapa necessária para total evaporação do solvente (n-hexano) empregado durante a extração do óleo. Em seguida realizou-se o peneiramento da biomassa, visando a padronização do tamanho de partículas em peneiras de 14 e 65 mesh, resultando no adsorventes natural ou biossorvente de torta de canola (*C. in natura*).

A partir do material *C. in natura* foram realizadas modificações químicas, por meio de sua imersão em soluções de 0,1mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH. Nesta etapa 7,0 g de biomassa de *C. in natura* e 70 mL de solução modificante foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL (relação de 1,0 g de biossorvente/ 10ml de solução modificante na concentração 0,1mol L<sup>-1</sup>), os quais foram agitados por 6 horas à 60 °C, resultando nos adsorventes modificados: *C. in natura*, *C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, *C. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* e *C. NaOH*.

Foi realizada a caracterização química dos biossorventes, por meio de digestão nitroperclórica dos materiais adsorventes (AOAC, 2005), para posterior determinação da concentração de chumbo (Pb), por espectrometria de absorção atômica - modalidade chama (EAA/chama) (WELZ & SPERLING, 1999), modelo GBC 932 AA (Vitória, Austrália), com lâmpada de deutério para correção de fundo. O ponto de carga zero (pH<sub>Pcz</sub>) do adsorvente também foi determinado, conforme adaptação de metodologia proposta por Mimura *et al.* (2010).

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para efetuar a caracterização da estrutura molecular dos materiais, a partir da análise dos modos vibracionais relacionados aos grupos funcionais presentes nos adsorventes. Os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando pastilhas de KBr e analisadas utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

A morfologia de todos os materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva. Para análise, as amostras foram dispersas em fita dupla face revestidas com uma fina camada de ouro (30 nm), utilizando equipamento Bal-Tec SDC Sputtern Coatter (New York, EUA).

Cabe salientar ainda, que foram realizadas determinações termogravimétricas das amostras de adsorventes modificados. A análise térmica foi realizada em um analisador termogravimétrico TGA

4000 Perkin Elmer, onde os materiais foram aquecidos a uma temperatura que variou entre 30 °C à 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio.

Além destas análises, também foi realizada a determinação da textura dos adsorventes modificados, por meio de análise em BET e BJH. A análise de superfície, tamanho e volume do poro foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500 mg dos materiais foram aquecidos a 200°C, sob vácuo, por, aproximadamente, 4 horas. Posteriormente, foi realizado o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio. A superfície, tamanho e volume do poro foram calculados utilizando o padrão Brunauer, Emmett E Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido utilizando-se o método Barrett - Joyner-Halenda (BJH). Todos os modelos matemáticos empregados nesta pesquisa são descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Modelos matemáticos lineares utilizados.

Modelos BET e BJH		
<b>BET</b> (Adaptado de Barrett, Joyner de Halenda, 1951)	$\frac{1}{v \left[ \frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c}$	<i>p</i> e <i>p</i> <sub>0</sub> são o equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes à temperatura de adsorção, <i>v</i> é a quantidade de gás adsorvido e <i>v</i> <sub><i>m</i></sub> é a quantidade de gás adsorvido em monocamada, <i>c</i> é a constante BET; <i>γ</i> é a tensão superficial do nitrogênio líquido; <i>v</i> <sub>1</sub> é o volume molar do líquido; <i>R</i> é a constante universal dos gases, <i>T</i> é a temperatura (77 K), <i>r</i> <sub><i>m</i></sub> é o raio do menisco, e <i>p</i> / <i>p</i> <sub>0</sub> é a pressão relativa.
<b>BJH</b> (Adaptado de Brunauer, Emmett e Teller, 1938)	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_1}{RT} \frac{1}{r_m}$	
Cinética		
<b>Pseudo-primeira ordem</b> (Lagergren 1898)	$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left( \frac{K_1}{2.303} \right) t$	<i>Q</i> <sub>eq</sub> e <i>Q</i> <sub><i>t</i></sub> (mg g <sup>-1</sup> ): quantidades de adsorbente retido por grama de adsorbente em equilíbrio e no tempo ( <i>t</i> ); <i>K</i> <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ): a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem.
<b>Pseudo-segunda ordem</b> (Ho and McKay 1999)	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} z + \frac{1}{Q_{eq}} t$	<i>K</i> <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ): taxa constante de pseudo-segunda ordem.
<b>Elovich</b> (Roginski 1948)	$Q_{eq} = A + B \ln t$	<i>A</i> : a velocidade da quimissorção inicial (mg g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ); <i>B</i> : número de locais adequados, relacionados à extensão da cobertura superficial e à energia de ativação da quimissorção (g mg <sup>-1</sup> ).
<b>Difusão intrapartícula</b> (Weber and Morris 1963)	$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i$	<i>K</i> <sub>id</sub> : constante de difusão intrapartícula (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ); <i>C</i> <sub><i>i</i></sub> : sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g <sup>-1</sup> ); <i>t</i> : tempo.
Equilíbrio		
<b>Langmuir</b> (Langmuir 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$	<i>C</i> <sub>e</sub> ou <i>C</i> <sub>eq</sub> : concentração no equilíbrio; <i>Q</i> <sub>e</sub> ou <i>Q</i> <sub>eq</sub> : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorbente; <i>K</i> <sub><i>L</i></sub> ou <i>q</i> <sub><i>m</i>b</sub> e <i>C</i> <sub><i>m</i></sub> : refletem corretamente a natureza do material adsorbente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção; <i>q</i> <sub><i>m</i></sub> : capacidade máxima de adsorção; <i>K</i> <sub><i>L</i></sub> ou <i>q</i> <sub><i>m</i>b</sub> : forças de interação adsorbente-adsorbente.
<b>Freundlich</b> (Freundlich 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left( \frac{1}{n} \right) \log C_{eq}$	<i>C</i> <sub>eq</sub> : concentração no equilíbrio; <i>q</i> <sub>eq</sub> : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorbente; <i>K</i> <sub><i>f</i></sub> e <i>n</i> : parâmetros de Freundlich.
<b>Dubinín-Radushkevich</b> (Dubinín and Radushkevich 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B d \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_{eq}} \right)$	<i>Q</i> <sub>eq</sub> : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorbente (mol g <sup>-1</sup> ); <i>Q</i> <sub><i>d</i></sub> : capacidade de adsorção (mol L <sup>-1</sup> ); <i>B</i> <sub><i>d</i></sub> : coeficiente relacionado à energia de sorção (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> ); 'ε': potencial de Polanyi, <i>R</i> : constante universal dos gases (KJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ); <i>T</i> : temperatura (K); <i>C</i> <sub>eq</sub> : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L <sup>-1</sup> ).
Termodinâmica		
<b>Energia livre de Gibbs</b> (Sari <i>et al.</i> 2007)	$\Delta G = -RT \ln K_d$	<i>K</i> <sub><i>d</i></sub> : proporção da quantidade adsorvida por unidade de adsorbente ( <i>Q</i> <sub>eq</sub> ) e concentração de solução em equilíbrio ( <i>C</i> <sub>eq</sub> ); <i>R</i> : constante de gás universal (8.314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ); <i>T</i> : temperatura utilizada no experimento. (Kelvin). Os valores de <i>ΔH</i> e <i>ΔS</i> foram obtidos a partir do gráfico de ln <i>K</i> <sub><i>d</i></sub> em função de 1/ <i>T</i> .

A cinética de adsorção de Pb<sup>2+</sup> pelos adsorventes foi avaliada mediante estudos, em que a biomassa modificada foi colocada em contato com soluções contaminadas monoelementares dos metais avaliados. Foram utilizados erlenmeyers de 1000 mL contendo 2 g de *C in natura* e modificados, sendo acrescidas de 500 mL das soluções monoelementares na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,00 e temperatura constante de 25°C. Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliada a quantidade adsorvida de Pb<sup>2+</sup> nos seguintes tempos de contato entre adsorbente modificado e adsorbato: 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos. Os resultados obtidos foram avaliados pelos

modelos matemáticos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

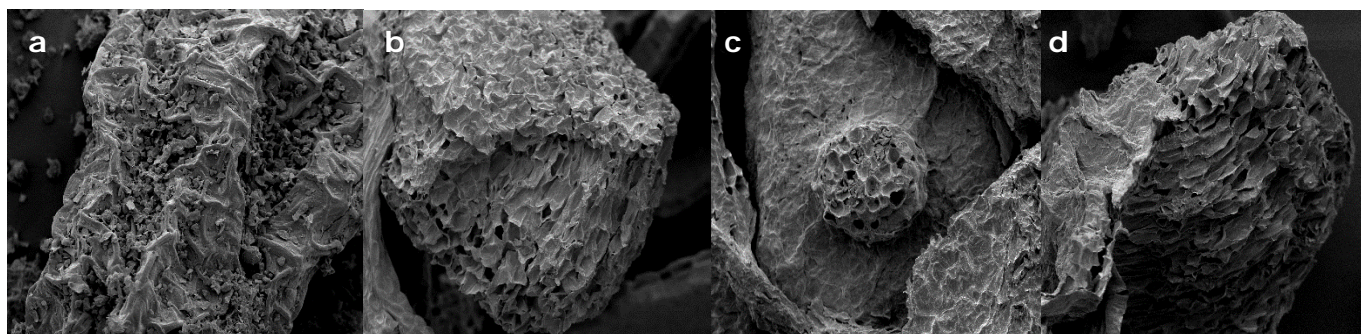
A fim de avaliar a taxa de remoção em soluções de elevada concentração de íons metálicos, foram desenvolvidos estudos de equilíbrio, onde massas constantes de 200 mg dos adsorventes modificados foram pesadas em erlenmeyers de 125 mL e acrescidas de 50 mL das soluções monoelementares em concentrações crescentes, pH 5,00, temperatura do sistema constante de 25°C e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato de 60 min. Nas condições físico-químicas supracitadas foi avaliado o processo de adsorção de  $Pb^{2+}$  nas concentrações: 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 200 mg L<sup>-1</sup>, sendo os resultados obtidos avaliados pelos modelos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

Com o objetivo de estimar alguns parâmetros termodinâmicos atuantes no processo de adsorção, foram realizados testes em diferentes condições de temperatura (15, 30, 45 e 60 °C). Para tal, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 200 mg dos materiais adsorventes, acrescidos de 50 mL de solução contaminante na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> mantendo os demais parâmetros físico-químicos das etapas anteriores constantes, tal como: pH 5,00 e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 60 min. Os resultados obtidos foram avaliados mediante modelos lineares citados na Tabela 1, para estimativa dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

### 3. Resultados e Discussão

No que diz respeito a avaliação do  $pH_{pcz}$ , sabe-se que ao entrar em contato com uma solução com  $pH < pH_{pcz}$  ocorrerá a predominância de cargas positivas na superfície dos adsorventes e os sítios ativos formados poderão adsorver grande número de ânions. De maneira similar, a superfície adsorvente é carregada negativamente em soluções com um  $pH > pH_{pcz}$ , favorecendo a absorção de cátions (MIMURA *et al.* 2010; TAGLIAFERRO *et al.* 2011).

Desta forma, as modificações químicas foram suficientes para alterar o ponto de equivalência entre as cargas positivas e negativas em cada adsorvente. Os pontos de carga zero obtidos foram os seguintes: G3: 6,01 *in natura*, 6,48 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,48 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 9,21 NaOH. Assim sendo, os adsorventes modificados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> possivelmente apresentem preferência na adsorção de cátions, enquanto que os adsorventes modificados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e o material *in natura* possivelmente apresentem preferência na adsorção de ânions.

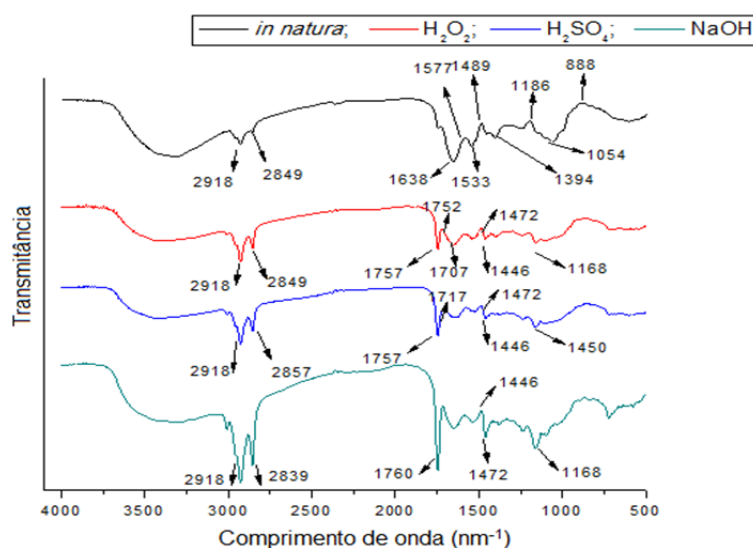


**Fig. 1.** MEV dos adsorventes *C. in natura* (a), *C. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* (b), *C. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* (c) e *C. NaOH* (d) com aproximação de 600x.

A avaliação da morfologia dos adsorventes demonstra que estes apresentam estrutura irregular e heterogênea, com aspecto esponjoso e fibroso. Tais características apresentadas pelos materiais geralmente são encontradas em materiais adsorventes oriundos da biomassa, tais como adsorvente de *Jatropha* ou cascas de pinus (NACKE *et al.* 2017; SCHWANTES *et al.* 2018) que possuem boa capacidade de adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$ .

Quanto aos espectros em IV, observa-se uma banda em 2918 cm<sup>-1</sup>, a qual pode estar relacionada a um alongamento vibracional de ligação C-H, encontradas em grupos de alcanos e ácidos alifáticos (BARBOSA, 2007). Resultados semelhantes foram observados por Gonçalves Jr. *et al.* (2016), em biossorventes de *Jatropha curcas* L. empregado na remoção de  $Cr^{3+}$  de águas.

Segundo Stuart (2004), os picos obtidos em 2839 a 2857  $\text{cm}^{-1}$  possivelmente indicam o alongamento vibracional das ligações C-H presentes em aldeídos.



**Fig. 2.** Espectro infravermelho de 4000 à 400 nm para os adsorventes de canola

De acordo com Horn *et al.* (2011), as bandas compreendidas em 1638 à 1760  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona presentes nas ligninas e celulosas. Estes resultados corroboram com os obtidos por Schwantes *et al.* (2015) e Schwantes *et al.* (2016), que avaliaram a remoção de metais de águas contaminadas utilizando cascas de mandioca.

Pode-se atribuir as bandas situadas em 1638 a 1577  $\text{cm}^{-1}$  e 1446 a 1394  $\text{cm}^{-1}$  devido a presença de alongamentos vibracionais de ligações do tipo C-O, encontradas em amidas e grupos carboxílicos (HAN *et al.* 2010).

Os alongamentos vibracionais observados em 1054 a 1168  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser atribuídos a ocorrência de ligações do tipo C-O, presentes na lignina e em fenóis. Nacke *et al.* (2017), obtiveram resultados similares trabalhando com a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando resíduos de frutos de jatropha. Ao sobrepor os espectros de infravermelho do material *in natura* (C. *in natura*) com os materiais modificados (C.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e C. NaOH) observa-se que muitos grupamentos existentes no material *in natura* estão presentes nos adsorventes modificados, comprovando que muitos dos grupos funcionais do material precursor estão presentes nos adsorventes modificados.

A superfície de adsorventes modificados é, em geral, pequena (Tabela 2), com C. *in natura* exibindo valores mais elevados para a área superficial (0,5154  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), seguido por C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,2312  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,0471  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e C. NaOH (0,0256  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ).

**Tabela 2.** Dados texturais dos adsorventes de canola

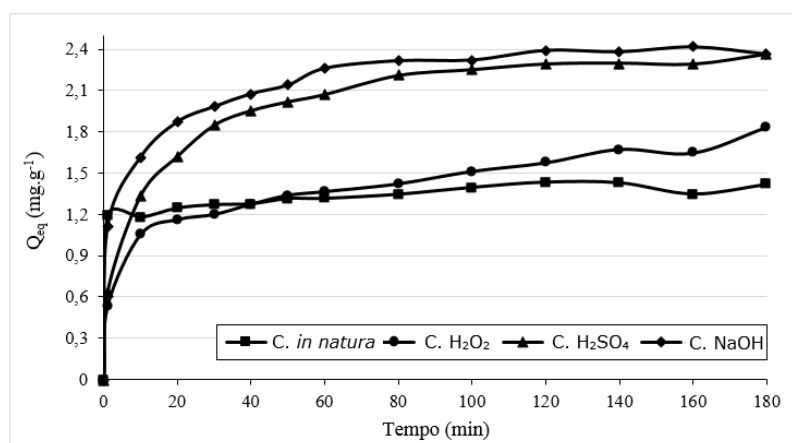
Adsorventes	Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
C. <i>in natura</i>	0,5154	0,8487	0,0003
C. $\text{H}_2\text{O}_2$	0,0471	0,3306	0,2957
C. $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,2312	0,1550	0,0007
C. NaOH	0,0256	0,2416	0,0208

A área superficial dos adsorventes de canola é similar a outras biomassas de baixo valor, como observado por Schwantes *et al.* (2018), que trabalhando com resíduos de mandioca modificados não obteve valores superiores a (0,91  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), ou ainda para cascas de arroz modificadas (PENHA *et al.* 2016) que obtiveram 1,13  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , com volume médio de poros de 0,1369  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de

poros de 6,9 nm, sugerindo a predominância de mesoporos. Porém, tais resultados diferem dos obtidos para carvão ativado de cascas de café ( $130$  a  $391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (PEREIRA, 2010). Nesta pesquisa, o volume de poros observado, apesar de pequeno, é superior ao obtido por Schwantes *et al.* (2018) em resíduos de mandioca modificados ( $0,00307 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). De acordo com Pereira (2010), poros com diâmetro inferiores a  $2,0 \text{ nm}$  são considerados microporos, evidenciando que os adsorventes de canola modificados são ricos em microporos.

Em relação a estabilidade térmica dos adsorventes, alguns eventos foram observados nas curvas de TG e DTG. A perda de massa por volta dos  $100^\circ\text{C}$  em todos os adsorventes pode indicar a redução de compostos voláteis como água, por exemplo (SCHWANTES *et al.* 2016). Também é possível observar perda de massa a partir dos  $200^\circ\text{C}$ , indicando a degradação de compostos orgânicos como lignina, celulose e hemicelulose. As perdas entre  $300$  e  $400^\circ\text{C}$  podem estar relacionadas com a degradação de matrizes lignocelulósicas, além de restos de cinzas não incinerados, com perdas significativas de massa, restando apenas elementos metálicos não voláteis.

De acordo com os resultados apresentados na Fig. 3, observam-se diferentes tempos de equilíbrio no sistema sortivo. Nota-se que para os adsorventes C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  e C. NaOH, o equilíbrio se estabelece após 20 minutos, já para C. *in natura* ocorre após 40 minutos e C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  após 120 minutos, ou seja, após estes períodos citados o sistema entra em equilíbrio dinâmico, não havendo incrementos significativos na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  do sistema.



**Fig. 3.** Estudo cinético dos adsorventes de canola em soluções de  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os resultados obtidos apresentam elevados valores de  $R^2$  para o adsorvente *in natura* e modificados, desta maneira apresentando ajustes favoráveis para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sugerindo a ocorrência de quimissorção (HO e MCKAY, 1999) e fisissorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Contudo, os valores de  $Q_{eq}$  estimados ( $Q_{eq \text{ calc}}$ ) pelo modelo de pseudo-segunda ordem apresentam maior similaridade aos resultados experimentais ( $Q_{eq \text{ exp}}$ ), o que sugere que a quimissorção é efetivamente o processo dominante na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  do sistema. Bons ajustes tanto para quimissorção quanto fisissorção podem ser oriundos da grande heterogeneidade dos adsorventes estudados, conforme já discutido na Figura 1.

Foram constatados bons ajustes por Elovich para C.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e C. NaOH, novamente sugerindo a ocorrência de quimissorção (ROGINSKI, 1948). O fenômeno da difusão-intrapartícula é observada no adsorvente C.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , curiosamente corroborando com um os maiores valores obtidos para volume de poros ( $0,2957 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e diâmetro médio de poros ( $0,3306 \text{ nm}$ ), sendo o  $\text{Pb}^{2+}$  em sua estrutura cristalográfica de diâmetro de aproximadamente  $0,118 \text{ nm}$  (TAGLIAFERRO *et al.* 2011), o que possibilitaria sua entrada nas regiões internas do adsorvente.

Constata-se que o modelo de Langmuir apresentou bons ajustes ( $R^2$ ), sugerindo adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em monocamadas, com C. NaOH apresentando maior  $Q_m$ , sorvendo  $133.333 \text{ mg g}^{-1}$ , ou seja, 2,6X superior ao precursor C. *in natura* (Tabela 4).

**Tabela 3.** Parâmetros cinéticos obtidos pela linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula na remoção de Pb<sup>2+</sup> pelos adsorventes de canola

Parâmetros/ Adsorventes	C. <i>in natura</i>	C. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C. NaOH
Pseudo-primeira ordem				
K <sub>1</sub>	0,01543	0,00967	0,02372	0,03155
Q <sub>eq</sub> (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	0,27321	0,83407	1,15292	1,16815
R <sup>2</sup>	0,990	0,992	0,991	0,992
Pseudo-segunda ordem				
K <sub>2</sub>	0,24240	0,05421	0,04780	0,07450
Q <sub>eq</sub> (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	1,42207	1,72295	2,44320	2,46184
R <sup>2</sup>	0,998	0,997	0,991	0,998
Elovich				
a	0,95910	0,5311	0,6567	1,08020
b	0,09100	0,2087	0,3405	0,26460
R <sup>2</sup>	0,963	0,990	0,990	0,994
Q <sub>eq</sub> (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	1,3180	1,3540	1,9400	2,0950
Difusão intrapartícula				
Parâmetros cinéticos para difusão intrapartícula				
C. <i>in natura</i>	K <sub>id</sub>			0,02339
	C <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			1,13981
	R <sup>2</sup>			0,930
C. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	K <sub>id</sub>			0,07208
	C <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			0,81631
	R <sup>2</sup>			0,986
C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>id</sub>			0,118
	C <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			1,00416
	R <sup>2</sup>			0,809
C. NaOH	K <sub>id</sub>			0,0906
	C <sub>i</sub> (mg g <sup>-1</sup> )			1,37659
	R <sup>2</sup>			0,810

K<sub>1</sub>: constante de velocidade de primeira ordem; Q<sub>eq</sub>: quantidade de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K<sub>2</sub>: constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; A: constante que indica a velocidade de quimissorção inicial; B: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. K<sub>id</sub>: constante de difusão intrapartícula; C<sub>i</sub>: sugere a espessura do efeito da camada limite.

**Tabela 4.** Parâmetros obtidos para os modelos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich

Canola	Parâmetros	C. <i>in natura</i>	C. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C. NaOH
Langmuir	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	50,000	31,055	5,0607	133,333
	b ou K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0,099	0,160	0,327	0,380
	R <sub>L</sub>	0,047	0,030	0,015	0,013
	R <sup>2</sup>	0,989	0,999	0,993	0,977
Freundlich	K <sub>f</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	8,3176	23,399	2,345	36,914
	n	2,322	5,263	3,413	1,621
	R <sup>2</sup>	0,992	0,766	0,933	0,998
D-R	Q <sub>d</sub> (mol g <sup>-1</sup> )	0,00096	0,00041	0,00011	0,0051
	E (KJ mol <sup>-1</sup> )	11,625	18,898	13,608	11,471
	R <sup>2</sup>	0,992	0,746	0,914	0,997

Q<sub>m</sub>: capacidade máxima de adsorção; K<sub>L</sub> ou b: constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R<sub>L</sub>: constante de Langmuir; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação; K<sub>f</sub>: relacionado com a capacidade de adsorção; n: relacionado com a heterogeneidade do sólido; Q<sub>d</sub>: capacidade máxima de adsorção; E: energia média de sorção.

Elevados valores de K<sub>L</sub> foram obtidos para todos os adsorventes, indicando forte interação entre adsorvente/adsorvato. Schwantes *et al.* (2016) ao avaliar a utilização da casca de mandioca na remoção de Pb<sup>2+</sup>, encontrou valor de K<sub>L</sub> de 0,022 L mg<sup>-1</sup>, valor inferior aos observados no presente estudo. Em relação aos valores de R<sub>L</sub>, é importante ressaltar que valores que variam entre 0 e 1, sugerindo a favorabilidade do processo sortivo observado.

Com exceção de C H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bons ajustes foram observados por Freundlich, sugerindo adsorção em multicamadas, com C. NaOH exibindo K<sub>f</sub> = 36.914 mg g<sup>-1</sup>, 4,5X superior ao precursor C. *in natura*. O valor de n apresentado para todos adsorventes foi superior a 1, o que de acordo com Gonçalves Jr. *et al.* (2012) é um forte indicativo de alta reatividade dos sítios ativos dos adsorventes. Novamente observa-se que os biossorventes de canola, em função de sua elevada heterogeneidade (Figura 1),



estão sujeitos a processos sortivos em mono e multicamadas, por forças físicas e químicas, como outrora já observado por Nacke *et al.* (2013) e Schwantes *et al.* (2016).

Foram observados bons ajustes D-R para C. *in natura* e C. NaOH. Nestes casos, com  $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$  (energia média de sorção), sugerindo a ocorrência de quimissorção de  $\text{Pb}^{2+}$ , e corroborando com resultados anteriores.

**Tabela 5.** Parâmetros termodinâmicos:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$

Adsorvente	$\Delta G$ Médio ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
C. <i>in natura</i>	23,445	-12,095	0,028
C. $\text{H}_2\text{O}_2$	81,673	40,939	-0,130
C. $\text{H}_2\text{SO}_4$	-54,195	-28,933	0,082
C. NaOH	-49,097	-23,633	0,082

$\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs;  $\Delta H$ : variação da entalpia;  $\Delta S$ : variação da entropia.

Os resultados de  $\Delta G$ , a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  é não espontânea para C. *in natura* e C.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e espontânea para C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e C. NaOH (Wan Ngah e Hanafiah 2008; Crini e Badot (2008).  $\Delta G < 0$  para C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  sugere um processo reversível, com baixos valores de desordem da interface sólido-líquido, ao passo que para C. *in natura*, C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e C. NaOH,  $\Delta S > 0$ , ou seja, ocorre aumento da aleatoriedade e desordem, sugerindo a irreversibilidade do processo adsorptivo, corroborando com os dados supracitados que indicam adsorção química. A adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  por C.  $\text{H}_2\text{O}_2$  é de caráter endotérmico  $\Delta H > 0$ , e exotérmico para C. *in natura*, C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e C. NaOH (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010).

#### 4. Conclusão

Os biossorbentes de canola, mesmo após modificações ainda constituem-se de materiais heterogêneos, dotados de características interessantes para o processo de remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  de águas. Os resultados sugerem a ocorrência de quimissorção e fisissorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em mono e multicamadas, sendo a modificação com NaOH sendo a mais promissora. O uso de agentes modificantes em biomassa de canola é uma alternativa que apresenta custo reduzido e potencializa a capacidade de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Além disso, o uso da biomassa da canola representa uma excelente alternativa ambiental e econômica para remoção de contaminantes do meio ambiente.

#### 5. Referências Bibliográficas

- Ahmaruzzaman, M., 2011. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 66(1-2), 36-59.
- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. Maryland: AOAC, 2005. 3000p.
- Ban, N.C., et al. 2014. Systematic conservation planning: a better recipe for managing the high seas for biodiversity conservation and sustainable use. *Conservation Letters* 7, 41-54.
- Barbosa, L.C.A., 2007. Infrared spectroscopy in the characterization of organic compounds. Viçosa: UFV, 189 p.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380. doi: 10.1021/ja01145a126
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Crini, G.; Badot, P. M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- Dos Santos, V.C.G., et al., 2010. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. *Water Science and Technology*, 62(2), 457-465.
- Dubinín, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., 1947. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21(3), 151-162.
- Estevez, R.L. et al., 2014. The canola culture (*Brassica napus* var. oleifera). *Scientia Agraria Paranaensis* 13, 1-9.

- Freundlich, H.M.F. et al., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57, 385-471.
- Gonçalves Jr., A.C., et al., 2016. Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with açai endocarp *Euterpe oleracea* M. in contaminated aqueous solution. *Acta Scientiarum. Technology* 38, 361.
- Gonçalves Jr., A. C., et al., 2012 Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Acta Scientiarum. Technology*, 32, 79-87.
- Han, R., et al., 2010. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1140-1149.
- Ho, Y. S.; McKay, G., 2004. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water Air and Soil Pollution*, 158, 77-97.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second-order model of sorption process. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Horn, M., et al., 2011. Effects of starch gelatinization and oxidation on the rheological behavior of chitosan/starch blends. *Polymer international*, 60, 920-923.
- IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry, 1988. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: Method 1121. In: Paquot, C.; Hauffenne, A. Determination of moisture and volatiles matter content. *Blackwell Journal* 13-16.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum 1918 *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Mimura, A.M.S., et al., 2010. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, 32(1), 53-56.
- Nacke, H., et al., 2013. Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: Bártolo H Duarte JP (ed). *Green Design, Materials and Manufacturing Processes*. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 367-372.
- Nacke, H., et al., 2017. Removal of Cd (II) from water using the waste of jatropha fruit (*Jatropha curcas* L.) *Applied Water Science*, 7(6), 3207-3222.
- Peña-Rodríguez, S., et al., 2010. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 622-627.
- Penha, R.S., et al., 2016. Casca de arroz tratada quimicamente como adsorvente de baixo custo para captação de íons metálicos (Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>). *Revista Virtual Química*, 8(3), 588-604.
- Pereira, E.I., 2010. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. *Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras*, p.71.
- Roginsky, S.Z., 1948. *Adsorption and Catalysis on Nonuniform Surfaces*, Izd. Akad.
- Sari, A.; et al., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 283-291.
- Schwantes, D., et al., 2018. Use of Co-Products from the Processing of Cassava for the Development of Adsorbent Materials Aiming Metal Removal. *InTech*. 2018, 265-290. doi: 10.5772/intechopen.71048
- Schwantes, D., et al., 2015. Removal of Cr (III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural absorbents. *African Journal of Agricultural Research*, 10, 4241-4251.
- Schwantes, D., et al., 2016. Chemical modifications of cassava as natural peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. *Journal of Chemistry*, 2016, 1-15.
- Stuart, B.H., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, 1, 224.
- Tagliaferro, G.V. et al., 2011. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Química Nova*, 34(3), 335-340.
- Wan Ngah W. S.; Hanafiah, M. A. K. M., 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
- Wan Ngah, W. S.; Fatinathan, S., 2010. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*, 91, 958-969.
- Weber Jr., W.J., Morris, J.C., Sanit, J., 1963. *Eng. Div. ASCE* 18, 31-42.

Welz, B.; Sperling, M., 1999. Atomic absorption spectrometry. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 941p.