

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON**

ANDRÉIA DA PAZ SCHILLER

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA
VISANDO REMEDIAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR
METAIS TÓXICOS**

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2019

ANDRÉIA DA PAZ SCHILLER

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA
VISANDO REMEDIAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS CONTAMINADOS POR
METAIS TÓXICOS**

Dissertação apresentada a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós graduação em Agronomia, para obtenção do título de mestre em agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior

Coorientadores: Dr. Alessandro Lucca Braccini

Dr. Daniel Schwantes

MARECHAL CÂNDIDO RONDON – PARANÁ

2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Schiller, Andréia da Paz

Produção de carvão ativado de resíduos de grãos de canola visando remediação de recursos hídricos contaminados por metais tóxicos / Andréia da Paz Schiller; orientador(a), Affonso Celso Gonçalves Junior; coorientador(a), Alessandro Lucca Braccini, coorientador(a)II, Daniel Schwantes, 2019.

176 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2019.

1. Resíduos agrícolas . 2. Carvões ativados. 3. Modelagem matemática. 4. Metais tóxicos. I. Gonçalves Junior, Affonso Celso. II. Braccini, Alessandro Lucca . III. Schwantes, Daniel . IV. Título.



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46
Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>
Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000
Marechal Cândido Rondon - PR.



PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO

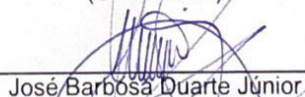
ANDRÉIA DA PAZ SCHILLER

Produção de carvão ativado de resíduos de grãos de canola visando remediação de recursos hídricos contaminados por metais tóxicos

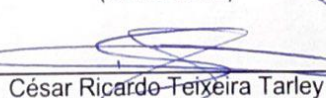
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Agronomia, área de concentração Produção Vegetal, linha de pesquisa Sistemas de Produção Vegetal Sustentáveis, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Affonso Celso Gonçalves Junior

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon
(UNIOESTE)


José Barbosa Duarte Júnior

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon
(UNIOESTE)


César Ricardo Teixeira Tarley

Universidade Estadual de Londrina - UEL (UEL)

Marechal Cândido Rondon, 29 de julho de 2019

A minha amada família,

*“Dedico este trabalho a minha família, Davi
Schiller Martin, Milena Schiller Martin e
Melissa Schiller Martin, pelo simples fato de
existirem, e a Deus, que me oportunizou evoluir
ao lado de pessoas tão especiais”*

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, família e amigos.

Aos meus pais, por terem possibilitado minha vinda a esse mundo.

A minha família por ser a melhor de todas (Davi, Milena e Melissa eu amo vocês)!

A Deus (novamente) por ter me permitido evoluir ao lado de pessoas tão especiais.

Ao meu orientador Affonso Celso Gonçalves Jr, pela orientação, ensinamentos, exemplos, apoio, conselhos e confiança!

Aos meus coorientadores que muito influenciaram e ajudaram no presente trabalho, Dr. Braccini e Dr. Daniel agradeço a oportunidade que me deram de ser sua coorientada.

A todos os integrantes da família Gesoma, que positivamente influenciaram nesse trabalho! Gilmar, Emerson, Lucas, Elio, Juliano, Gustavo, Ziemer, Gabriel, Zenni, Felipe, Kraemer e Matheus foi muito bom conviver com cada um de vocês!

Às melhores amigas que alguém poderia ter, agradeço o incentivo e o apoio! Adriana, Adrielly, Bruna, Fátima e Luciane, vocês são incríveis!

Aos colegas de mestrado que foram parte fundamental desse processo.

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná e ao Centro de Ciências Agrárias pela oportunidade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A todos que aqui estão citados, sou e sempre serei agradecida pelos ensinamentos, pela paciência e por fazerem parte da minha vida.

*Aquele que quiser ser o maior
que se faça servidor de todos
(Chico Xavier)*

SCHILLER, Andréia da Paz. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, julho - 2019. **Produção de carvão ativado de resíduos de grãos de canola visando remediação de recursos hídricos contaminados por metais tóxicos.** Orientador: Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientadores: Dr. Alessandro Lucca Braccini e Dr. Daniel Schwantes.

RESUMO GERAL

Os resíduos da agroindústria possuem alto potencial adsorvente na remoção de metais tóxicos de águas, e se receberem modificações químicas, físicas e térmicas, é possível elevar essa remoção ainda mais. O objetivo deste estudo foi avaliar o uso de resíduos de grãos de canola como material precursor para produção de carvões ativados quimicamente e fisicamente e avaliar esses materiais adsorventes na sorção dos íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} de águas contaminadas. Para isso, foram desenvolvidos carvões ativados com NaOH, ZnCl_2 , H_3PO_4 e CO_2 , dando origem a 9 materiais adsorventes, que foram caracterizados quanto ao teor de elementos químicos, aspectos estruturais, (espectroscopia de infravermelho - FTIR), aspectos morfológicos (microscopia eletrônica de varredura - MEV), ponto de carga zero (pH_{PCZ}), estabilidade térmica (TG/DTG), área superficial, tamanho e volume de poros por (estimados por BET e BJH). Depois desta etapa, foram realizadas avaliações para determinar as condições ótimas de sorção (pH versus dose de adsorvente) por meio de análise multivariável por meio da adoção de um delineamento central composto rotacional (DCCR). A cinética de adsorção foi avaliada por meio dos modelos matemáticos lineares e não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Para os melhores materiais adsorventes, foram calculadas isotermas de sorção conforme os modelos matemáticos lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) e Sips. O efeito da concentração inicial, termodinâmica de adsorção e a dessorção também foram estudados. A MEV evidenciou que os carvões produzidos apresentaram estruturas regulares e bem formadas com elevada porosidade, e pelo FTIR foi observada a presença de grupos hidroxilas, alifáticos, fenólicos, carboxílico, inferindo que o adsorvente possui características favoráveis à adsorção. As modificações químicas (NaOH , ZnCl_2 e $\text{H}_3\text{PO}_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$), físicas (CO_2) e a pirólise (temperatura até 750°C) alteraram o ponto de carga zero dos adsorventes testados. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} foram: pH: 5,0; massa do adsorvente: 4 g L^{-1} e tempo de equilíbrio médio de 40 min para todos os adsorventes testados. De maneira geral os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de fisissorção, e os melhores ajustes matemáticos (R^2) ocorreram pelos modelos não lineares. A maior eficiência de remoção ocorreu em todos os casos para as menores doses de adsorventes avaliadas, com altas taxas de dessorção para Cd^{2+} e Pb^{2+} . A maioria dos materiais se ajustaram para os modelos de Langmuir, Freundlich e D-R, sugerindo a ocorrência de adsorção física em mono e multicamadas. O estudo de termodinâmica demonstrou que os processos foram em sua maioria espontâneos ou tornaram-se espontâneos à medida que ocorre a elevação de temperatura e apontaram para a ocorrência de adsorção física. Contudo, infere-se que os carvões ativados possuem maior eficiência de remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} quando comparados aos biossorventes de canola. Além disso, estudos futuros que visem avaliar outras variáveis do processo, tais como, a variação da temperatura e do tempo de pirólise são desejáveis, devido à biomassa residual de canola apresentar características extremamente favoráveis a produção de carvões ativados.

Palavras-chave: Adsorção, adsorventes, resíduos agrícolas, modelagem matemática, metais tóxicos.

SCHILLER, A. P. Western Paraná State University – UNIOESTE, Marechal Cândido Rondon. July 2019. **Studies applied to the remediation of contaminated water resources using activated carbon from canola seed residues**. Advisor: Dr.Sc. Affonso Celso Gonçalves Jr. Co-Advisors: Dr.Sc. Alessandro Lucca Braccini and Dr.Sc. Daniel Schwantes.

GENERAL ABSTRACT

The agroindustry waste has high adsorbent potential for the toxic metals removal from water and if it receive chemical, physical and thermal modifications, the toxic metals removal can be increased. The objective of this study was to evaluate the use of canola grain residues as precursor material to produce chemically and physically activated carbons and to evaluate these adsorbent materials in the sorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} metal ions from contaminated water. For this, activated carbons were developed with NaOH, ZnCl_2 , H_3PO_4 e CO_2 , giving rise to 9 adsorbents materials that were characterized in terms of chemical element content, structural aspects (infrared spectroscopy – FTIR), morphological aspects (scanning electron microscopy – SEM), point of zero charge (pH_{PZC}), thermal stability (TG/DTG), surface area, pore size and volume (estimated by BET and BJH). After this step, evaluations were performed to determine the optimal sorption conditions (pH versus adsorbent dose) by means of multivariable analysis through the adoption of central composite rotatable design (CCRD). The adsorption kinetics were evaluated using linear and non-linear mathematical models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. Adsorption isotherms were calculated according to linear and non-linear mathematical models of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Sips. The effect of initial concentration, adsorption thermodynamic and the desorption also were study. According to the SEM it was observed that the carbons produced had regular and well-formed structures with good porosity, and the FTIR observed the presence of hydroxyl groups, aliphatic, phenolic, carboxylic, inferring that the adsorbents has characteristics favorable to adsorption. The chemical modifications (NaOH, ZnCl_2 and $\text{H}_3\text{PO}_4 - 1 \text{ mol L}^{-1}$), physical modification (CO_2) and pyrolysis (temperature up to 750°C) changed the point of zero charge of the tested adsorbents. The optimal sorption conditions of the Cd^{2+} and Pb^{2+} ions were: pH: 5.0; adsorbent mass: 4 g L^{-1} and 40 min mean equilibration time for all the adsorbents tested. In general, the pseudo-second order and D-R models suggested the predominance of physical sorption, and the best mathematical adjustments (R^2) occurred by non-linear models. The highest removal efficiency occurred in all cases for the lowest doses of adsorbents evaluated, with high desorption rates for Cd^{2+} and Pb^{2+} . Most of the materials conformed to the Langmuir, Freundlich and D-R models, suggesting the occurrence of physical adsorption in mono and multilayer. The thermodynamics study showed that the processes were mostly spontaneous or became spontaneous as the temperature increases and pointed to the occurrence of physical adsorption. However, it is possible to infer that the activated carbons have an even greater potential for the removal efficiency of Cd^{2+} and Pb^{2+} when compared to their precursor biosorbents. In addition, future studies aimed at evaluating other process variables, such as temperature and time of pyrolysis are desirable, considering that the residual biomass of canola presents extremely production of modified adsorbents.

Keywords: Adsorption, adsorbents, agricultural residues, mathematical modeling, toxic metals.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>A</i>	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
<i>As</i>	Arsênio
<i>Ag</i>	Prata
<i>B</i>	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação pelo modelo de Elovich
<i>b</i>	forças de interação adsorvente-adsorvato pelo Langmuir
<i>B_d</i>	energia de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
<i>Cd</i>	cádmio
<i>C_{eq}</i>	concentração no equilíbrio da solução
<i>C_{eq(ads.)}</i>	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
<i>C_{eq(des.)}</i>	concentração de íons dessorvidos pelo adsorvente
<i>C_i</i>	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
<i>C₀</i>	concentração inicial do íon em solução
<i>Cr</i>	cromo
<i>Cu</i>	cobre
<i>D</i>	dessorção
<i>dL</i>	decilitro
<i>D-R</i>	Dubinin-Radushkevich
<i>E</i>	energia média de sorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
<i>EAA/chama</i>	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
<i>et al</i>	abreviatura da expressão latina “et alia”, significando “entre outros”
<i>Fe</i>	ferro
<i>FTIR</i>	espectros de infravermelho
<i>Há</i>	hectare
<i>Hg</i>	mercúrio
<i>IV</i>	espectroscopia do infravermelho
<i>K_d</i>	coeficiente de distribuição termodinâmico
<i>K_f</i>	capacidade de adsorção pelo modelo de Freundlich
<i>K_{id}</i>	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
<i>Kg</i>	quilograma
<i>L</i>	litro
<i>Log</i>	logaritmo
<i>MEV</i>	microscopia eletrônica de varredura

Mg	miligrama
Pb	chumbo
pH	potencial hidrogênionico
pH _{PCZ}	ponto de carga zero
Pt	platina
Q_d	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Dubinin-Radushkevich
Q_{eq}	quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(exp.)}$	valor experimental da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
$Q_{eq(calc.)}$	valor calculado da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q_m	capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir
Q_t	quantidade adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R^2	coeficiente de determinação
T	temperatura
Ton	tonelada
Zn	zinco
Mmol	micromol
Mg	micrograma
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia
ε	potencial de Polanyi
%	porcentagem
°C	graus celcius
*	significativo à 5 % de erro

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Figura 1 – Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	10
Figura 2 – Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.	12
Figura 3 – Isoterma de adsorção e suas diferentes formas.	19
Figura 4 – Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.	21
Figura 5 – Isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.	22
Figura 6 – Delineamento central composto rotacional para o delineamento proposto na Tabela 3.	27
Figura 7 – A) Representação de uma superfície de resposta; B) Gráfico de contorno referente a Superfície de resposta.	28
 CAPÍTULO II – PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA VISANDO OTIMIZAR A REMOÇÃO DE Cd^{2+} E Pb^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS	43
Figura 1 – Representação da da rampa e queima utilizada para produzir carvões ativados.	47
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os adsorventes: C. <i>in natura</i> - ampliação de 2,4, 42 e 600 vezes – 1A, 1B e 1C; Biochar – 2A, 2B e 2C; C.C. CO_2 – 3A, 3B e 3C; C.C. NaOH – 4A, 4B e 4C; C.C. ZnCl_2 – 5A, 5B e 5C; C.C. H_3PO_4 6A, 6B e 6C; C.C. NaOH + CO_2 – 7A, 7B e 7C; C.C. ZnCl_2 + CO_2 8A, 8B e 8C; C.C. H_3PO_4 + CO_2 – 9A, 9B e 9C, com ampliação de 3, 10 e 100 vezes respectivamente.	55
Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para para os adsorventes provenientes do resíduo da canola.	57
Figura 4 – Espectros de Infravermelho para os adsorventes provenientes de resíduos de canola.	60
Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os adsorventes provenientes do resíduo da canola	63
Figura 6 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes provenientes de resíduos de canola.	64
Figura 7 – Superfícies de resposta gerados por meio da análise multivariável de doses de adsorvente provenientes do resíduo de canola e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+}	66
Figura 8 – Superfícies de resposta gerados por meio da análise multivariável de doses de adsorvente provenientes do resíduo de canola e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+}	68
Figura 9 – Adsorção (%), após adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pelos carvões ativados provenientes de resíduos de semente de canola.	72
 CAPÍTULO III – REMOÇÃO DE Cd^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE TORTA DE CANOLA	81
Figura 1 – Pirolização dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola	85
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (C.C. NaOH) 100 (2A), 3000 (2B) e 10000 vezes (2C) e para o carvão ativado com NaOH e com CO_2 (C.C. NaOH + CO_2) com ampliação 100 (2D), 3000 (2E) e 10000 vezes (2F)	92
Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	93
Figura 4 – Espectros de Infravermelho do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	94
Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os carvões ativados provenientes do resíduo da canola.	96
Figura 6 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões provenientes do resíduo de canola C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	97

Figura 7 – Gráficos de Pareto obtidos no planejamento DCCR para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução na adsorção de Cd^{2+}	99
Figura 8 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+}	99
Figura 9 – Tempo de contato do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 na remoção dos íons metálicos de Cd^{2+}	100
Figura 10 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	101
Figura 11 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH (A) e C.C. NaOH + CO_2 (B)	103
Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 por Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cd^{2+}	104
Figura 13 – Modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	106
Figura 14 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção de Cd^{2+} pelo C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	107

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE Pb^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DA TORTA DE CANOLA

Figura 1 – Representação da pirólise dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola	123
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (C.C. NaOH) ampliado 100 (2A), 3000 (2B) e 10000 vezes (2C) e para o carvão ativado com NaOH e CO_2 (C.C. NaOH + CO_2) ampliado 100 (2D), 3000 (2E) e 10000 vezes (2F)	129
Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	129
Figura 4 – Espectros de Infravermelho do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	131
Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os carvões ativados provenientes do resíduo da canola	133
Figura 6 – Ponto de carga zero (pHPCZ) dos carvões provenientes do resíduo de canola C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	134
Figura 7 – Gráficos de Pareto obtidos no planejamento DCCR para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução na adsorção de Pb^{2+}	135
Figura 8 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+}	136
Figura 9 – Efeito do tempo de contato do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 na remoção dos íons metálicos de Cd^{2+}	137
Figura 10 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	139
Figura 11 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH (A) e C.C. NaOH + CO_2 (B)	139
Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 por Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cd^{2+}	141
Figura 13 – Modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	144
Figura 14 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção de Cd^{2+} pelo C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2	145

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Tabela 1 – Produção de canola nos principais países produtores para as safras 2016/2017 e 2017/2018	6
Tabela 2 – Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA, Portaria nº 518 do MS e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr	13
Tabela 3 – Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich	20
Tabela 4 – Matriz do planejamento de Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) com valores codificados e reais.....	27
Tabela 5 – Diferentes reagentes químicos utilizados para ativar carvão ativado produzido a partir de resíduos industriais	31
 CAPÍTULO II – PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA VISANDO OTIMIZAR A REMOÇÃO DE Cd^{2+} E Pb^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS	 45
Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.....	48
Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria	49
Tabela 3 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.	50
Tabela 4 – Caracterização dos elementos químicos totais nos adsorventes provenientes de resíduos de canola	51
Tabela 5 – Área superficial, volume e diâmetro de poros dos adsorventes provenientes do resíduo da canola	56
Tabela 6 – Espectros de FTIR encontrados na canola <i>in natura</i> e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola	61
Tabela 7 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola.....	65
Tabela 8 - Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+} pelos carvões modificados quimicamente e fisicamente.....	65
Tabela 9 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola.....	66
Tabela 10 - Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+} pelos carvões modificados quimicamente e fisicamente	68
Tabela 11 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Cd^{2+} pelos adsorventes provenientes dos resíduos de canola..	69
Tabela 12 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Pb^{2+} pelos adsorventes provenientes dos resíduos de grãos de canola	69
 CAPÍTULO III – REMOÇÃO DE Cd^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE TORTA DE CANOLA.....	 81
Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.....	86
Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria	87
Tabela 3 – Modelos cinéticos de adsorção.....	88
Tabela 4 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.	89
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção.	90
Tabela 6 – Caracterização dos elementos químicos totais no material precursor (MP) e nos carvões ativados provenientes dos resíduos de canola.....	90

Tabela 7 – Área superficial, volume e diâmetro de poros para os adsorventes provenientes do resíduo da canola.....	93
Tabela 8 - Espectros de FTIR encontrados na canola in natura e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola.....	95
Tabela 9 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola (CC. NaOH e CC. NaOH + CO ₂)	98
Tabela 10 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q _{ads}) dos íons de Cd ²⁺ pelos carvões modificados quimicamente	100
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q _{eq} (exp.)) obtidos no estudo de adsorção de Cd ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO ₂	101
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q _{eq}) obtidos no estudo de adsorção de Cd ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO ₂	102
Tabela 13 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R relacionados a adsorção de Cd ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO ₂	104
Tabela 14 – Parâmetros dos modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Cd ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO ₂	105
Tabela 15 – Valores de Q _{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd ²⁺ para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO ₂	107

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE Pb²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DA TORTA DE CANOLA118

Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.....	122
Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria	124
Tabela 3 – Modelos cinéticos de adsorção	125
Tabela 4 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.	126
Tabela 5 – Modelos matemáticos utilizados na termodinâmica de adsorção.....	127
Tabela 6 – Caracterização dos elementos químicos totais no material precursor (MP) e nos carvões ativados provenientes dos resíduos de canola.....	128
Tabela 7 – Área superficial, volume e diâmetro de poros da casca para os adsorventes provenientes do resíduo da canola	130
Tabela 8 – Espectros de FTIR encontrados na canola in natura e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola.....	132
Tabela 9 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola (CC. NaOH e CC. H ₃ PO ₄)	134
Tabela 10 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q _{ads}) dos íons de Pb ²⁺ pelos carvões modificados quimicamente	136
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q _{eq} (exp.)) obtidos no estudo de adsorção de Pb ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H ₃ PO ₄	138
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q _{eq}) obtidos no estudo de adsorção de Pb ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H ₃ PO ₄	138
Tabela 13 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R relacionados a adsorção de Pb ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H ₃ PO ₄	142
Tabela 14 – Parâmetros dos modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Pb ²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H ₃ PO ₄	143
Tabela 15 – Valores de Q _{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb ²⁺ para C.C. NaOH e C.C. H ₃ PO ₄	146

LISTA DE EQUAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Equação 1 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem	17
Equação 2 – Modelo cinético de pseudossegundo ordem	17
Equação 3 – Modelo cinético de Elovich.....	18
Equação 4 – Modelo cinético de difusão intrapartícula	18
Equação 5 – Modelo matemático Langmuir	22
Equação 6 – Linearização modelo matemático Langmuir (1).....	22
Equação 7 – Linearização modelo matemático Langmuir (2).....	22
Equação 8 – Modelo matemático de Freundlich.....	23
Equação 9 – Linearização modelo matemático de Freundlich.....	23
Equação 10 – Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.....	24
Equação 11 – Potencial de Polanyi.....	24
Equação 12 – Energia de adsorção E (kJ mol ⁻¹).....	24
Equação 13 – Linearização modelo matemático Sips	24
Equação 14 – Porcentagem de dessorção.....	25
Equação 15 – Energia livre de Gibbs.....	25
Equação 16 – Parâmetros Termodinâmicos.....	25
 CAPÍTULO II – PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA VISANDO OTIMIZAR A REMOÇÃO DE DE Cd²⁺ E Pb²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS.....	 43
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente	51
Equação 2 – Quantidade em equilíbrio	52
 CAPÍTULO III – REMOÇÃO DE Cd²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE TORTA DE CANOLA.....	 81
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente	87
Equação 2 – Quantidade de remoção	89
Equação 3 – Quantidade de dessorção	90
 CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE Pb²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DA TORTA DE CANOLA	 118
Equação 1 – Quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente	125
Equação 2 – Quantidade de remoção	126
Equação 3 – Quantidade de dessorção	127

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aspectos históricos da cultura da canola (<i>Brassica napus</i> L. e <i>Brassica rapa</i> L.).....	3
2.1.1 Produção atual de canola no mundo.....	4
2.1.2 Principais usos da canola.....	6
2.2 Poluição do sistema aquático.....	7
2.3 Essencialidade e toxicidade dos metais.....	7
2.3.1 Metais essenciais, benéficos e tóxicos aos seres vivos.....	8
2.4. Legislação: Qualidade das águas e recursos hídricos no Brasil	12
2.5 Remediação de águas contaminadas	13
2.6 Sorção.....	14
2.6.1 Cinética de adsorção.....	16
2.6.2 Isotermas de adsorção.....	18
2.6.3 Termodinâmica	24
2.6.4 Eluição e dessorção	25
2.6.5 avaliação multivariada de condições ideais para adsorção.....	25
2.7 Carvão Ativado.....	28
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
CAPÍTULO II – PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA VISANDO OTIMIZAR A REMOÇÃO DE DE Cd²⁺ E Pb²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS	43
RESUMO	43
ABSTRACT	44
1 INTRODUÇÃO.....	45
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	46
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes	46
2.2 Caracterização dos materiais adsorventes	48
2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais	49
2.4 Equilíbrio de adsorção	50
2.5 Eficiência de adsorção (%).....	50
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes	51
3.1.1 Caracterização química	51
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.1.3 Porosimetria dos adsoventes (BET E BJH).....	55
3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	59
3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG).....	61
3.1.6 Ponto de carga zero (PH _{PCZ})	64
3.2 Análise multivariável da influência das doses de adsorventes e efeito do pH.....	65
3.3 Equilíbrio de adsorção	69
3.4 Eficiência de adsorção e dessorção (%).....	71
4 CONCLUSÃO.....	73
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
CAPÍTULO III – REMOÇÃO DE Cd²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE TORTA DE CANOLA.....	81
RESUMO	81
ABSTRACT	82
1 INTRODUÇÃO.....	83
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	85
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes	85

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes	86
2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais	87
2.4 Mecanismo cinético de adsorção	88
2.5 Equilíbrio de adsorção	88
2.6 Eficiência de adsorção e dessorção (%).....	89
2.7 Influência da temperatura.....	90
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes	90
3.1.1 Caracterização química	90
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	92
3.1.3 Porosimetria dos adsoventes (BET E BJH).....	93
3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	94
3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG).....	96
3.1.6 Ponto de carga zero (PH _{PCZ})	97
3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e efeito do pH	98
3.3 Mecanismo cinético de adsorção	100
3.4 Equilíbrio de adsorção	103
3.5 Eficiência de adsorção e dessorção (%).....	106
3.6 Termodinâmica de adsorção	107
4 CONCLUSÃO.....	108
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
CAPÍTULO IV REMOÇÃO DE Pb²⁺ DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DA TORTA DE CANOLA	118
RESUMO	118
ABSTRACT	119
1 INTRODUÇÃO.....	120
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	122
2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes	122
2.2 Caracterização dos materiais adsorventes	123
2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais	124
2.4 Mecanismo cinético de adsorção	125
2.5 Equilíbrio de adsorção	126
2.6 Eficiência de adsorção e dessorção (%).....	126
2.7 Influência da temperatura.....	127
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
3.1 Caracterização dos materiais adsorventes	127
3.1.1 Caracterização química	127
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	127
3.1.3 Porosimetria dos adsoventes (BET e BJH).....	129
3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	129
3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG).....	133
3.1.6 Ponto de carga zero (PH _{PCZ})	133
3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução.....	134
3.3 Mecanismo cinético de adsorção	137
3.4 Equilíbrio de adsorção	141
3.5 Eficiência de adsorção e dessorção (%).....	145
3.6 Termodinâmica de adsorção	146
4 CONCLUSÃO.....	147
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	157

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

A água cobre cerca de 70% da superfície da terra, no entanto, somente 0,002% de toda essa água está disponível para consumo humano. Mesmo com toda essa abundância, de acordo com a organização mundial da saúde, cerca de um sexto da população mundial não possui acesso à água potável, o que se deve a poluições de origem industriais e agrícolas que impactam negativamente esse recurso (ALRUMMAN et al., 2016).

Atualmente, fontes de água potável, tanto superficiais quanto subterrâneas são cada vez mais deterioradas com coliformes, metais pesados e pesticidas (AREFIN e MALLIK, 2017) e devido ao fato de a água ser um compartimento ambiental essencial para a vida na terra, a recuperação/descontaminação dessas águas contaminadas é de fundamental importância (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Dentre os contaminantes que atingem o ambiente aquático, os metais tóxicos são os que oferecem maiores riscos à fauna e à flora, pois podem ser acumulados e bioacumulados nos tecidos vivos (EMAMVERDIAN et al., 2015), provocando lesões e distúrbios como câncer, acidentes vasculares cerebrais, anemias, distúrbios digestivos e renais (ARIF et al., 2016; LIN et al., 2018).

Outro problema mundial crescente é o aumento do volume de resíduos agrícolas e agroindustriais associado ao descarte inadequado. A recuperação e aproveitamento correto desses resíduos é de fundamental importância, pois reduz os impactos ambientais, protege a saúde pública e permite agregar valor aos materiais. Uma das formas de explorar os adsorventes está relacionada à capacidade de alguns resíduos de serem utilizados como adsorventes alternativos na remoção de contaminantes em sistemas aquáticos (FURLAN et al., 2018).

No que tange a essa questão, vários resíduos têm sido extensivamente avaliados quanto ao seu potencial remediador de águas residuais. Alguns materiais com bom potencial remediador de águas contaminadas por íons metálicos são a Casca de *Pinus elliottii* (SCHWANTES et al., 2018), os resíduos da indústria da mandioca (SCHWANTES et al., 2013), a biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (NACKE et al., 2013) e os caroços de açaí (GONÇALVES Jr et al., 2018).

Mais recentemente, os resíduos de canola também passaram a ser utilizados como biossorventes. Balarak e Mostafapour (2016), por exemplo, estudaram o mecanismo de adsorção do corante Ácido Vermelho 97 em solução aquosa utilizando a torta do caule da canola

e os resultados mostraram que esse adsorvente possui elevada capacidade de adsorção do corante. Resultados semelhantes foram obtidos por Balarak et al. (2015) na remoção de azul de metileno. As diferentes variáveis envolvidas no processo, como tempo de contato, dose de adsorvente, tamanho de partícula de adsorvente, concentração inicial de corante e taxa de agitação influenciaram diretamente no processo de adsorção (BALARAK e MOSTAFAPOUR, 2016).

Feizi e Jalali (2015) também avaliaram resíduos agrícolas na remoção de contaminantes, especificamente, os resíduos de casca de girassol, batata, canola e noqueira foram usados como adsorventes para adsorver metais pesados (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu e Cd) e os estudos mostraram que os resíduos de canola podem remover grandes quantidades de ambos os metais avaliados.

No entanto, embora a adsorção com adsorventes *in natura* e modificados quimicamente tenha apresentado resultados promissores, a transformação desses resíduos em carvão ativado para remoção dos contaminantes tem se mostrado mais eficaz e promissora (GIRISH e MURTH, 2016; CORDA e KINI, 2018).

O carvão ativado comercial é considerado um bom material para separar contaminantes de águas residuárias, mas possui custo elevado (GIRISH e MURTH, 2016; CORDA e KINI, 2018). Por outro lado, a produção de carvão ativado proveniente de resíduos agrícolas tem demonstrado eficiência e baixo custo em comparação ao carvão ativado industrial e, além disso, a remoção de contaminantes por carvões alternativos tem sido superior aos adsorventes *in natura* produzidos pelo mesmo material. E embora muitos resíduos agrícolas já tenham sido transformados em carvão para essa finalidade (ZHOU et al., 2018a; BERGNA et al., 2018; RAZI et al., 2018), não existem estudos que abordem, especificamente, a produção de carvão de canola para esse fim.

Nesse sentido, objetivou-se no presente estudo produzir e avaliar o carvão ativado proveniente de grãos de canola na remoção de chumbo e cádmio de águas contaminadas. Buscou-se estudar a destinação mais adequada desses resíduos, transformando-os em materiais adsorventes sustentáveis e de baixo custo, possibilitando assim, a remediação de compartimentos hídricos e contribuindo para consolidar essa cultura como uma cadeia produtiva sustentável, com regeneração contínua dos recursos naturais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos históricos da cultura da canola (*Brassica napus* L. e *Brassica rapa* L.)

A canola descende da colza (*Brassica napus* e *Brassica campestris/rapa*) e foi melhorada empregando técnicas tradicionais de reprodução e melhoramento de plantas com o objetivo de obter baixos níveis de ácido erúico no óleo (<2%) e baixos níveis de glucosinolatos (<30 $\mu\text{mol} / \text{g}$) na torta de canola. Os glucosinolatos foram reduzidos devido ao sabor desagradável na palatabilidade e efeitos tóxicos aos animais que a consumiam (CANOLA COUNCIL OF CANADA, 2015).

O "ácido erúico" é o nome de um ácido graxo que ocorre em altas concentrações nas sementes de espécies Brassicaceae, por exemplo, em sementes de colza e o consumo desse ácido pode apresentar riscos à saúde animal e humana quando são encontrados em alimentos e rações (KNUTSEN et al., 2016).

Dados históricos sugerem que a colza começou a ser cultivada em 2000 a.C. na Índia e foi introduzida na China e no Japão no início da era cristã. Existem referências a seu uso nos primeiros escritos de civilizações europeias e asiáticas (CANOLA COUNCIL OF CANADÁ, 2015). Isso ocorreu, devido à capacidade da colza, precursora de canola, de crescer em temperaturas relativamente baixas (LIMA et al., 2017).

Nos séculos seguintes, seu óleo passou a ser usado tanto para cozinhar quanto para iluminar ambientes, pois produzia uma chama branca com pouca fumaça se comparada à iluminação por outros tipos de chama. Com o surgimento do motor a vapor, esse óleo assumiu maior expressão como lubrificante devido à melhor adesão em superfícies metálicas expostas ao vapor e à água do que outros óleos (DIAS, 1992).

Em meados do século XX, com o início da Segunda Guerra Mundial, havia alta demanda de óleo para lubrificar os motores a vapor dos navios de guerra e dos navios mercantes, mas o bloqueio das fontes de lubrificantes europeias e asiáticas no início de 1940, uma consequência da guerra, estimulou a semeadura de colza nas américas (EMBRAPA, 2014). Segundo o Canola Council of Canada (2015), os primeiros registros de cultivo no Canadá ocorreram em 1936, com sementes provenientes da Polônia (*Brassica rapa* L.), entretanto, o cultivo dessa oleaginosa foi estruturado e intensificado somente a partir de 1942, com sementes da Argentina, da espécie *Brassica napus* L.

Em 1968 foram criados os primeiros híbridos com baixo teor de ácido erúico e em 1974, foi criada a primeira forma de cultivo com baixo teor de ácido erúico e glucosinolatos

na mesma cultivar, sendo esta última denominada "canola" em 1978 (CANOLA COUNCIL OF CANADÁ, 2014).

O início do cultivo em países da América do Sul, como o Brasil, começou no mesmo ano em que a canola foi criada (1974). A espécie cultivada foi a oleaginosa *Brassica napus* L., que possui baixo teor de ácido erúico para consumo humano. Isso ocorreu para evitar o cultivo de cultivares de colza, que apresentam maiores teores de ácido erúico, devido ao risco de contaminação do óleo comestível (EMBRAPA, 2014; MORI et al., 2014).

Em contraste, na Europa e na Ásia, até hoje, ambos os híbridos de colza e canola são usados e a finalidade do cultivo é principalmente a extração de óleo para a produção de biodiesel. No caso da China, o uso de biodiesel a partir de canola pretende reduzir a quantidade de combustíveis fósseis utilizados no país (GE et al., 2017).

2.1.1 Produção de canola no mundo

A maior área cultivada de *Brassica oleaginosa* está localizada na Índia, seguida pela China e pelo Canadá. O maior rendimento de grãos ocorre na Europa, especificamente, na França, na Alemanha e no Reino Unido, com rendimentos médios de 3,0 ton ha⁻¹, o que representa mais que o dobro do total produzido no Canadá e na Austrália – ton ha⁻¹. Isso se deve ao fato de que na Europa as formas anuais de inverno de *Brassica napus* L. são cultivadas em condições de crescimento muito favoráveis (NATH et al., 2016).

Assefa *et al.* (2017) sugerem que a canola pode produzir até 4 Mg ha⁻¹, entretanto, a produtividade real média na região norte-americana foi de 1,7 Mg ha⁻¹ para o período de 2000 a 2014. Para os autores, muitos fatores interferem nesse rendimento, como a disponibilidade de água, sua distribuição nas fases críticas e a oferta de nutrientes. A taxa de semeadura (%), rotação e seleção de cultivares afeta substancialmente o desempenho das plantas.

Em todo o mundo, vários genótipos de canola são cultivados além da cultura da colza e geralmente, são utilizados genótipos específicos para cada região, porque, às vezes, um genótipo que se desenvolve bem em uma região pode não se desenvolver em regiões com características diferentes da primeira região para qual foi criada.

Entretanto, em alguns países, como o Brasil, optou-se por cultivar apenas genótipos de canola, evitando o cultivo de colza a fim de evitar cruzamentos entre cultivares, impedindo que as características indesejáveis da colza fossem transferidas para os híbridos de genótipos de canola. Atualmente, os genótipos de canola mais utilizados são aqueles que apresentam resistência poligênica sistêmica a patógenos, ou híbridos que possuem maturação e

homogeneidade precoces, o que reduz o tempo de permanência na cultura, tornando a canola mais atraente para o agricultor (TOMM, 2007).

Quase todas as produções de Brassica oleaginosa da Austrália, Canadá, Europa e, em parte da China, são agora canola (BANUELOS et al., 2013). Mais da metade do óleo de canola comercializado internacionalmente é refinado na União Européia, e a produção na Índia, na China e em outros países é consumida localmente (NATH et al., 2016). No caso da China, a canola representa a maior cultura de sementes do país (HU et al., 2017).

No entanto, mais de 85% do óleo de canola é produzido nos 27 países da União Europeia. Em termos de produção de canola, a Comunidade Econômica Europeia (CEE) ocupa a primeira posição (26%), seguida pela China (20,2%), Índia (11,3%), Canadá (9,3%) e Japão (6,6%) (DONG-HUI et al., 2016).

Acredita-se que com a aplicação de tecnologias avançadas de melhoramento e produção, a produção de óleo e a qualidade das variedades de canola será elevada nos próximos anos. Assim, mais variedades com características desejáveis serão alcançadas, especialmente no que se refere à maturação precoce, ao alto rendimento (ton ha^{-1}) e à alta resistência a fatores bióticos e abióticos (HU et al., 2017).

Outros países que tentam expandir as plantações de canola ainda desempenham um papel menos significativo na semeadura e na colheita desses grãos. O Brasil, por exemplo, embora tenha expandido a semeadura, não aparece entre os maiores produtores de canola do mundo (USDA, 2018).

Há também casos em que embora a produção do país não seja expressiva, o consumo é elevado, como é o caso da Turquia, onde o óleo de girassol, o azeite de oliva e o óleo de canola estão entre os óleos vegetais comestíveis mais consumidos. No entanto, a produção de oleaginosas não é suficiente para suprir a demanda nacional da Turquia que, conseqüentemente, importa 60% do óleo de canola que consome (GÜL et al., 2016).

É por esse motivo que, às vezes, países que consomem grandes quantidades de óleo de canola não aparecem como os principais produtores desses grãos (Tabela 1). Outro motivo que pode influenciar a produção é a extensão territorial de cada país, pois países que possuem pequena extensão territorial tendem a cultivar menores quantidades de grãos.

A Tabela 1, abaixo, mostra a produção de canola nos principais países produtores para as safras 2016/2017 e 2017/2018.

Tabela 1 – Produção de canola nos principais países produtores para as safras 2016/2017 e 2017/2018

País/ Região	Área (milhões de ha)		Produtividade (ton ha)		Produção (milhões de ton)	
	2016/2017	2017/2018	2016/2017	2017/2018	2016/2017	2017/2018
Mundo	33,38	35,37	2,08	2,09	69,44	74,03
Estados Unidos	0,69	0,81	2,04	1,75	1,41	1,42
União Européia	6,58	6,83	3,12	3,24	20,54	22,15
Canadá	8,26	9,27	2,37	2,30	19,60	21,33
China	6,62	6,65	1,98	2,00	13,13	13,17
Índia	6,07	6,00	1,09	1,08	6,62	6,45
Paquistão	0,21	0,24	0,95	0,96	0,20	0,23
Bangladesh	0,25	0,25	0,92	0,92	0,23	0,23
Rússia	0,91	0,95	1,10	1,58	1,00	1,50
Ucrânia	0,45	0,79	2,78	2,8	1,25	2,22
Belarus	0,21	0,33	1,24	1,81	0,26	0,60
Cazaquistão	0,16	0,25	1,06	1,11	0,17	0,28
Austrália	2,68	2,70	1,61	1,36	4,31	3,67
Chile	0,05	0,06	3,98	3,86	0,18	0,22
Paraguai	0,03	0,03	2,00	1,00	0,05	0,03
Suíça	0,02	0,02	3,14	3,14	0,07	0,07
Etiópia	0,02	0,04	1,79	1,71	0,04	0,06
Brasil	0,05	0,04	0,86	1,26	0,04	0,06
Outros	0,12	0,11	2,26	2,09	0,34	0,25

Fonte: United States Department of Agriculture – USDA; Companhia nacional de abastecimento – CONAB.

2.1.2 Principais usos da canola

Atualmente, a canola é uma cultura importante no mercado mundial, principalmente devido ao alto teor de lipídios contidos em seus grãos (SCHMATZ et al., 2014), que fornecem alto teor de óleo, o qual é, geralmente, utilizado para consumo humano e para a produção de biodiesel, que é uma ótima opção econômica para os produtores (LIMA et al., 2017).

A canola, juntamente com a mostarda, o girassol, o amendoim e a azeitona compõem as cinco culturas oleaginosas mais amplamente cultivadas e a partir de seus grãos são extraídos os óleos alimentares mais saudáveis utilizados na culinária (GÜL et al., 2016). A composição de ácidos graxos e a estabilidade dos óleos vegetais têm recebido mais atenção como fonte essencial de compostos biologicamente ativos em uma dieta bem balanceada (KONUSKAN et al., 2018), razão pela qual o óleo de canola tem recebido crescente atenção e preferência dos consumidores (GHAZANI et al., 2013).

A preocupação com a saúde tem sido um fator determinante na escolha da compra de produtos nos supermercados e os consumidores buscam produtos de maior qualidade, aumentando o consumo de ácidos graxos poliinsaturados, em vez de ácidos graxos saturados, diminuindo o risco de doenças cardiovasculares (GANESAN et al., 2018). Além disso, é importante notar que a crescente demanda mundial por proteínas para nutrição humana e ração animal aumentou o interesse por outras fontes de proteína (NEGA e WOLDS, 2018).

No caso específico da canola, após a extração do óleo, obtém-se a torta de canola, que gira em torno de 40% do peso. Essa torta é rica em fibras, é muito energética

(WICKRAMASURIYA et al., 2015) e constitui matéria-prima para complementar a alimentação animal (NEGA e WOLDS, 2018).

Outra vantagem do cultivo da canola é a agressividade das raízes, que promove o rompimento de camadas compactadas, deixando resíduos do aumento de nutrientes para o solo. Muitas vezes, esse aumento é maior do que o promovido por outras culturas (GROTH et al., 2018).

Mais recentemente, surgiu um tipo de uso da torta que tem potencial de agregar maior valor a essa cultura agrícola, trata-se do uso da torta como adsorvente. Esses adsorventes são eficientes na remoção de metais e corantes da água contaminada (BALARAK et al., 2015; BALARAK e MOSTAFAPOUR, 2016). Assim, em face de todos esses benefícios que a cultura da canola proporciona, tornam-na atrativa para produtores e pesquisadores.

2.2 Poluição do sistema aquático

A água é essencial para toda a vida na Terra e a base mais importante para todas as atividades humanas (KURODA et al., 2018), no entanto, atividades humanas como o desenvolvimento industrial e atividades agrícolas geram elevada carga de efluentes que, quando descartados inadequadamente, contaminam os solos e os sistemas aquáticos. Isso ocorre, dentre outros motivos, devido a elevada carga orgânica de metais presentes nesses efluentes industriais e domésticos (DUNCAN et al., 2018; DUNCAN et al., 2018).

Uma vez contaminados por resíduos químicos, por exemplo, arsênio, fluoretos, chumbo, nitratos, pesticidas, petroquímicos, os corpos d'água têm efeito negativo sobre os organismos vivos que ali vivem e muitos contaminantes são inseridos na cadeia trófica podendo refletir na saúde humana (ALRUMMAN et al., 2016).

Dentre os principais poluentes dos corpos hídricos se encontram os metais, que podem ser classificados em essenciais, tóxicos e benéficos.

2.3 Essencialidade e toxicidade dos metais

O intemperismo constitui um processo geológico cujo conhecimento e utilização pertence a várias esferas da vida do homem, dos animais e das plantas, formando o substrato que juntamente com a água e o ar formam a base da vida na terra (COPA, 2018).

O intemperismo das rochas é responsável por inserir os metais nos compartimentos ambientais e esse processo é importante, pois muitos metais liberados são essenciais para as plantas e animais. Geralmente o efeito tóxico às plantas e animais ocorre pelas elevadas quantidades de metais liberados no ambiente (BLACKMORE et al., 2018) e embora tal

contaminação seja às vezes natural (HUNTER, 2015), geralmente ocorre em decorrência das atividades humanas - e não por essa liberação gradual que ocorre naturalmente (BLACKMORE et al., 2018).

Metal pesado é o termo utilizado para definir elementos da tabela periódica que possuem densidades atômicas superiores a 5 g cm^3 , como por exemplo: chumbo (Pb); cádmio (Cd); zinco (Zn); mercúrio (Hg); arsênio (As); prata (Ag); cromo (Cr); cobre (Cu); ferro (Fe) e platina (Pt) (ONAKPA et al., 2018).

Embora os metais sejam componentes naturais do ambiente aquático, seus níveis têm sido elevados devido a produção de resíduos industriais, atividades agrícolas e de mineração, constituindo um dos mais graves problemas nos ambientes aquáticos (NAGGAR et al., 2018).

Uma vez presentes no meio líquido, dependendo da concentração, os metais pesados, constituem um grave problema ambiental e social, pois muitos desses elementos são estáveis e mais facilmente bioacumulados, migrando dentre os componentes das cadeias tróficas. Dentre os metais, alguns podem ser tóxicos e se acumular em tecidos vivos e como não possuem funções metabólicas conhecidas e podem causar desordens nos seres vivos (GAUTAM et al., 2014).

2.3.1 Metais essenciais, benéficos e tóxicos aos seres vivos

Poucos metais, como Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, Mg e Ni, são necessários para o metabolismo biológico em quantidades vestigiais (GAUTAM et al., 2014; EMAMVERDIAN et al., 2015; ARIF et al., 2016) e constituem micronutrientes essenciais necessários para catalisar as principais reações enzimáticas (HUNTER, 2015), no entanto, doses mais altas podem causar efeitos tóxicos (GAUTAM et al., 2014).

Quando presentes nos organismos vivos em níveis ideais, esses elementos são considerados benéficos, melhorando o nível nutricional da planta e também vários mecanismos essenciais para seu crescimento normal e seu melhor rendimento, crescimento e produtividade, em contrapartida a sua presença em excesso se torna tóxica, pois altera a capacidade da planta de absorver e acumular outros elementos não essenciais. (ARIF et al., 2016).

Metais em excesso provocam na planta efeitos diretos como a geração de estresse oxidativo, que agrava a inibição de enzimas citoplasmáticas e gera danos às estruturas celulares. Embora os efeitos diretos sejam a substituição de nutrientes essenciais nos locais de troca de cátions da planta, esses íons influenciam prontamente o papel de várias enzimas e proteínas, interrompem o metabolismo e revelam fitotoxicidade (ARIF et al., 2016).

Os metais não essenciais ou benéficos são tóxicos para o metabolismo das plantas e têm efeitos prejudiciais na atividade enzimática, nas propriedades fotossintéticas, na membrana celular, na permeabilidade e, eventualmente, no crescimento das plantas (WANI et al., 2018).

O Pb, Sb, Cr, Co, Ag, Se, Hg, Cd e As, por exemplo, não são adequados para funções biológicas e são positivamente tóxicos, tendo suas funções biológicas e fisiológicas desconhecidas (GAUTAM et al., 2014; EMAMVERDIAN et al., 2015; SARA et al., 2018). A toxicidade destes elementos é uma preocupação considerável em todo o mundo devido aos seus reflexos no ambiente (GAUTAM et al., 2014).

A bioacumulação e a biomagnificação sem precedentes desses elementos no meio ambiente se tornaram um dilema para todos os organismos vivos, pois metais pesados em níveis tóxicos têm a capacidade de interagir com várias biomoléculas celulares vitais, como proteínas nucleares e DNA, levando ao aumento excessivo de espécies reativas de oxigênio e resultando em graves anomalias morfológicas, metabólicas e fisiológicas nas plantas. Por conta disso, ocorrer clorose da brotação até a peroxidação lipídica e degradação protéica (EMAMVERDIAN et al., 2015). Dentre os metais tóxicos aos seres vivos, pode-se destacar principalmente o Cd^{2+} , o Cr^{6+} e o Pb^{2+} (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

2.3.3.1 Cádmio (Cd)

Com reduzida disponibilidade na crosta terrestre, o cádmio Cd é encontrado comumente na forma de impureza em depósitos de outros metais, tais como o Zn e o Pb^{2+} . Dessa forma, o Cd^{2+} é produzido principalmente como um subproduto da fundição de Zn ou Pb^{2+} (BERNHOF, 2013).

O cádmio (Cd) é um metal pesado altamente tóxico que se acumula no sistema vivo e é, atualmente, um dos maiores poluentes ambientais e ocupacionais, pois atinge o meio ambiente por ações antropogênicas (BRANCA et al., 2018) e uma vez no meio ambiente, por apresentar altas taxas de transferência solo-planta, sua inserção na cadeia alimentar é inevitável (SATARUG et al., 2018).

A acumulação e a bioacumulação de Cd em animais causa danos cerebrais severos e efeitos neurotóxicos (MARINI et al., 2018) e a absorção humana ocorre por meio da ingestão de substâncias contaminadas, pelo consumo de tabaco (BRANCA et al., 2018) e por atividades relacionadas a soldagem (BERNHOF, 2013).

Embora a ingestão de Cd a longo prazo cause impacto em muitos sistemas de órgãos, o rim é considerado um alvo crítico, pois é um dos órgãos mais afetados por sua toxicidade (SATARUG et al., 2018). Isso ocorre devido a sua meia-vida biológica extremamente longa,

aproximadamente 20-30 anos nos seres humanos, e a sua baixa taxa de excreção do organismo; o armazenamento de cádmio ocorre predominantemente nos tecidos moles, principalmente no fígado e nos rins, e tem uma diversidade de efeitos tóxicos, por exemplo, a nefrotoxicidade, a hepatotoxicidade, as toxicidades endócrinas e as reprodutivas (BRANCA et al., 2018). Além disso, esse metal está associado ao desenvolvimento de disfunções renais (CHEN et al., 2018), à doença renal crônica, à hipertensão, ao ganho de peso, à reabsorção de zinco, dentre outros males (SATARUG et al., 2018).

A solubilidade do Cd^{2+} , na concentração de $200,00 \text{ mg L}^{-1}$, em relação ao potencial hidrogeniônico (pH) da solução pode ser observada no diagrama de especiação teórica do Cd^{2+} na Figura 1.

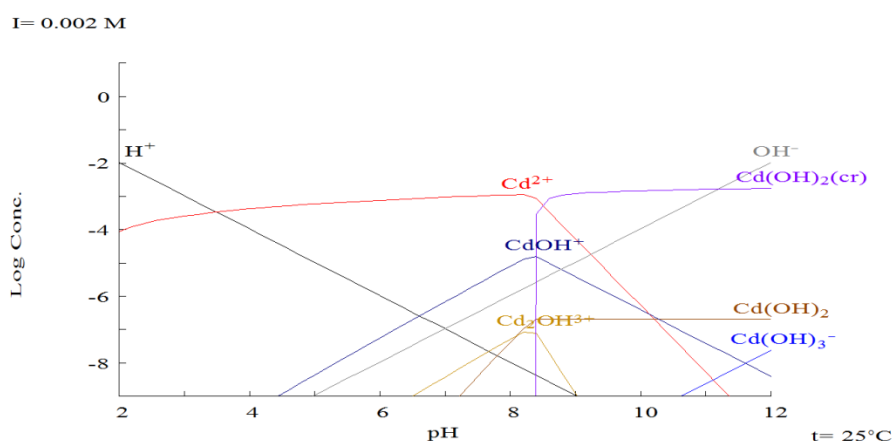


Figura 1 – Diagrama das espécies de Cd^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

Observa-se na Figura 1 que para faixas de pH superiores a 9,00 ocorre predominância de hidróxidos de Cd^{2+} , e para faixas de pH abaixo deste valor ocorre predominância do cátion Cd^{2+} .

2.3.3.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal pesado tóxico bem conhecido, que mesmo em níveis muito baixos pode provocar sérios riscos para a saúde pública (ZHANG et al., 2015); em sua forma natural no ambiente aparece com até 87% de pureza, chamado de galena e embora sua toxicidade seja reconhecida desde o segundo século a.C., o Pb^{2+} , tem sido amplamente utilizado desde a antiguidade (LANDRIGAN, 2018).

Ocorreram muitas intoxicações por meio da contaminação da água canalizada por encanamentos a base de Pb no século XIX, esse tipo de encanamento era muito comum e transportava água potável para as residências (RABIN, 2008).

Outro uso comum de Pb, e que é utilizado até os dias atuais, é a adição em tinturas; nestes casos, o metal ganha a função de corante, formando colorações únicas. Suspeita-se que nos séculos passados muitos artistas tenham entrado em óbito em decorrência de complicações provocadas pelo contato direto com essas tinturas e corantes – à época, mais rústicos se comparados aos produzidos atualmente (MOHANTY et al., 2013).

Mais recentemente, no século XX (1920 até 1970), o chumbo tetraetila foi adicionado à gasolina no mundo todo para aumento da octanagem e poder de combustão. Após a constatação das toxicidades que essa junção promovia nos motores automotivos, esse elemento foi sendo removido lentamente da gasolina em diversos países. No entanto, embora a maioria dos países tenha proibido ou restringido essa adição, existem países que ainda hoje fazem esse uso, por exemplo, o Afeganistão e a Coreia do Norte. E em outros países, como os Estados Unidos da América (EUA), uma pequena quantidade de chumbo tetraetila ainda está sendo usada em motores marítimos e de aviões (ZHANG et al., 2015).

A presença de Pb na gasolina promoveu contaminações ambientais em larga escala, pois esse metal era liberado na atmosfera pelos canos de descarga dos automóveis, um compartimento ambiental dinâmico que disseminava o Pb contaminando solos e águas (REŞİTOĞLU et al., 2015). Na atualidade, o Pb é o metal mais comum no solo (TIWARI et al., 2013; ZHOU et al., 2018a); seus compostos permanecem estáveis por longos períodos e dificilmente se dissociam (ZHOU et al., 2018b), devido à estabilidade no local contaminado e à complexidade do mecanismo de toxicidade biológica seus efeitos tóxicos causam problemas ambientais e de saúde (TIWARI et al., 2013).

Embora os níveis gerais da exposição das populações ao Pb^{2+} tenham diminuído nas últimas décadas, nota-se persistentes ocorrências de contaminação em populações urbanas mais carentes, que se expõem ou são mais facilmente expostas aos ambientes contaminados (LEFF et al., 2018).

Muitas vezes, a exposição ao metal está relacionada a doenças como o diabetes (LEFF et al., 2018) e embora ofereça risco a toda a população, essa exposição é particularmente perigosa para crianças, pois pode levar ao retardo mental se houver uma concentração anormal no sangue (TIWARI et al., 2013). Nesse mesmo grupo, concentrações acima de $40 \mu g dL^{-1}$ resultam no bloqueio da síntese de hemoglobina, provocando anemia severa (ZHOU et al., 2018b).

Dentre os fatores que afetam a disponibilidade do Pb^{2+} , o pH do meio é o mais influente, seja no solo, na água ou em algum organismo vivo, pois sua solubilidade depende do pH do

meio no qual está inserido, como pode se observar na Figura 2, que demonstra a especiação química teórica do Pb^{2+} em relação ao pH do meio (concentração de $200,00 \text{ mg L}^{-1}$).

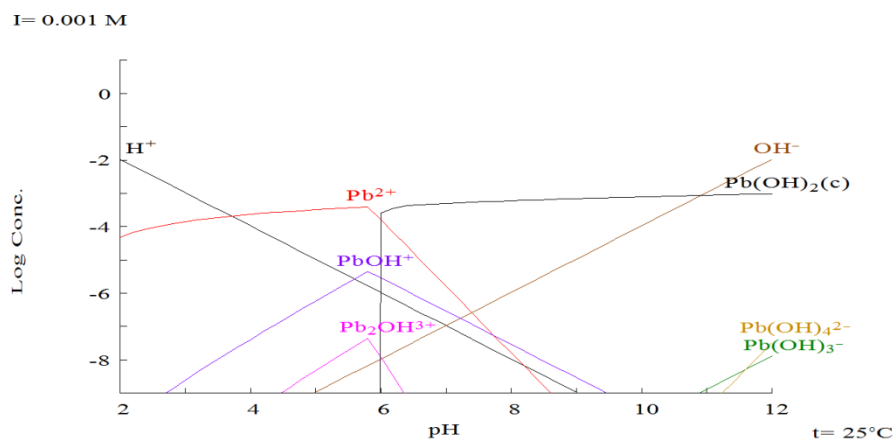


Figura 2 – Diagrama das espécies de Pb^{2+} em função do pH obtida por meio do Software Hydra/medusa.

2.4 Legislação: Qualidade das águas e recursos hídricos no Brasil

Visando gerenciar os recursos hídricos no território nacional com medidas que facilitassem e garantissem o aproveitamento racional desse recurso, em 1934, por meio do Decreto nº 24.643, o Brasil instituiu o “Código de Águas”. Esse decreto procurou esclarecer e limitar as águas de uso Público, Comum e Particular (BRASIL, 1934), centralizando as decisões sobre a gestão de recursos hídricos no setor elétrico (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS).

Em 1986, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 20, estabeleceu a classificação dos corpos de água, as diretrizes ambientais para o enquadramento, as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986) e em 1988 foi promulgada a Constituição Federal que permitiu aos Estados e à União criar seus sistemas de gestão.

Em 2005, com base na constituição Federal de 1988, foi criada a Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d’água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005). Esta resolução, em suas disposições finais, revogou a CONAMA nº 20 de 30/07/86. A política nacional das águas foi criada por meio da Lei nº 9.433 de 1997 (Lei das águas) que, dentre outros, criou a Política Nacional de Recursos Hídricos e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Essa Lei ficou conhecida por seu caráter descentralizador, criando um sistema nacional integrado entre União e estados, e participativo, por inovar com a instalação de comitês de bacias hidrográficas que uniram os poderes públicos nas três instâncias, os usuários e a sociedade civil na gestão de recursos hídricos. Foi considerada uma lei moderna por criar

condições para identificar conflitos pelo uso das águas por meio dos planos de recursos hídricos das bacias hidrográficas e arbitrar conflitos no âmbito administrativo (BRASIL, 2000a).

A Agência Nacional de Águas (ANA), criada em julho de 2000, tem como missão básica a implantação do sistema nacional de recursos hídricos e possui participação na execução da Política Nacional de Recursos Hídricos, apoiando os Conselhos Nacional e Estaduais de Recursos Hídricos, bem como os respectivos Comitês de Bacias Hidrográficas, no sentido de fornecer subsídio técnico na implantação desta política (BRASIL, 2000a).

Também em 2000, o Ministério da Saúde estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano por meio da Portaria nº 1469 (BRASIL, 2000b), a qual foi revogada pela Portaria nº 518/2004, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e à vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004). Em 2011, essa portaria foi substituída pela portaria nº 2914 de 12/12/2011 (BRASIL, 2011a), mesmo ano da Resolução CONAMA nº 430 (13/05/2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando e alterando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2011).

A Resolução nº 357/2005 do CONAMA e a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde estabelecem limites de quantificação de metais tóxicos nos recursos hídricos brasileiros e determinam os valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para diversos metais, dentre eles o Cd^{2+} e o Pb^{2+} . Tais limites estabelecidos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA, Portaria nº 518 do MS e Portaria nº 2914 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd^{2+} e Pb^{2+}

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L ⁻¹)	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 2914 (2011) (mg L ⁻¹)
	Águas Doces classe III	Padrão Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes	Valores Máximos Permitidos
Cd^{2+}	0,010	0,005	0,200	0,005
Pb^{2+}	0,033	0,010	0,500	0,010

* Resolução CONAMA nº 430/2011 Padrões de lançamentos de efluentes: Cr (III) 1 mg L⁻¹, Cr (VI): 0,1 mg L⁻¹.

2.5 Remediação de águas contaminadas

A água é o compartimento ambiental mais essencial para a sobrevivência dos seres vivos, pois sua qualidade e quantidade afetam de forma direta e indireta todos os ecossistemas. Por esse motivo, o estudo de recursos hídricos é de fundamental importância para a manutenção da vida no planeta (SAMHAN et al., 2017).

No entanto, o crescimento populacional tem impulsionado o uso e a transformação de matérias primas em materiais úteis para suprir as necessidades humanas. Essas necessidades

resultam em grande crescimento dos setores agrícolas e industriais, gerando por consequência uma elevada carga de águas residuais (GAUTAM et al., 2014) que, quando lançadas inadequadamente e/ou indiscriminadamente no meio ambiente, podem impactar os recursos hídricos de forma negativa, com contaminações pontuais ou difusas (SASAKOVA et al., 2018).

Dentre os contaminantes que afetam mais negativamente os corpos hídricos estão os metais pesados e dentre esses, metais tóxicos como o Pb^{2+} e o Cd^{2+} estão entre os que mais provocam danos a biota aquática. Uma vez no curso hídrico, esses metais são facilmente inseridos na teia alimentar, podendo chegar ao homem (DUNCAN et al., 2018).

O aumento do nível de consumo de água em face desses elevados níveis de poluição gerou uma necessidade proeminente de gerenciar a qualidade da água (SAMHAN et al., 2017). Geralmente, métodos de descontaminação de água são onerosos (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018), por isso, durante as últimas décadas, os cientistas têm tentado desenvolver tecnologias baratas e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de águas residuais domésticas ou industriais (GAUTAM et al., 2014), tentando encontrar maneiras de contornar tecnologias avançadas de adsorção de alto custo (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Métodos como troca iônica, filtração por membranas, catalisadores incluindo fotocatalisadores e fotocatálise, fitobioremediação associada a microrganismos, adsorção com biossorventes, nanomateriais de baixo (GAUTAM et al., 2014) e utilização de bactérias que reduzam a toxicidade dos mesmos, têm sido estudadas (SAMHAN et al., 2017).

Dentre esses métodos, a separação e purificação de águas residuais geradas por fenômenos de adsorção estão ganhando grande relevância. Além de agregar valor à biomassas residuais, a capacidade de adsorção de biossorventes e carvões ativados derivados dessa biomassa proporciona a capacidade de tratar águas residuais em larga escala (GAUTAM et al., 2014).

2.6 Sorção

Constituindo um dos mais importantes métodos de tratamento para a remoção de poluentes das águas residuais (GIRISH e MURTH, 2016), a sorção é o processo de transferência de material de uma fase fluida para uma fase sólida. Trata-se de um processo de separação no qual alguns materiais (adsorvato) são concentrados de um vapor a granel ou de uma fase líquida para a superfície de um sólido poroso (adsorvente) (GAWANDE et al., 2017).

A adsorção é uma forma de sorção eficaz para remover substâncias tóxicas resultantes do lançamento de resíduos industriais, constituindo um dos maiores desafios que o meio ambiente e a sociedade enfrentam na atualidade (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Alguns exemplos comuns de adsorção são os pacotes de sílica gel para adsorver a umidade de equipamentos eletrônicos ou óticos embalados e o "filtro" de carbono para desodorizar a água potável (GAWANDE et al., 2017).

A adsorção em fase líquida tem sido utilizada visando à remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações, decorrentes de vários processos. Em algumas situações, o objetivo principal se dirige à remoção de componentes específicos, porém, em outros casos, quando os componentes não são bem definidos, o objetivo fundamental é baseado na melhoria de algumas propriedades de interesse tais como: cor, paladar, odor e estabilidade do armazenamento (ARAÚJO, 2009).

Conforme Butt (2006), adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface, que pode ser gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido. Este processo envolve o acúmulo entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato.

O processo de adsorção pode ser entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, ou seja, a região de contato entre duas fases sendo que pelo menos uma delas seja condensada devido ao fato de não existir interface gás-gás visto que todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura (ARAÚJO, 2009).

Segundo Araújo (2009), o desequilíbrio de forças na interface resultará em diversos fenômenos importantes, como por exemplo a adsorção. Desta forma, o componente presente no interior da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de diminuir o desequilíbrio de forças dos átomos dos sólidos presentes na região interfacial. Em decorrência das diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface, ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Dependendo da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser física ou química (McKAY, 1996). Se houver retenção entre a substância que está para ser distribuída e a superfície tiver forma química, por processo de ligação iônica ou covalente, denomina-se adsorção química e o processo para reverter o fenômeno necessita de alta energia. Porém, se a substância permanece na superfície, mas não reage (através de atrações de van der Waals), origina-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de adsorção (ZOLLINGER, 1991; McKAY, 1996).

2.6.1 Cinética de adsorção

A cinética química é o ramo da Química que estuda as velocidades e mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes e o mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da sequência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos.

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

Banerjee and Chattopadhyaya (2017), considera que a cinética de adsorção possui três etapas no processo, que são respectivamente: o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. Segundo o autor, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SILVEIRA NETA et al., 2012).

A cinética de adsorção seria então, inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente, à medida que for ficando mais lenta, o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte que é facilitado pela agitação da solução, sendo que a difusão do adsorvato no adsorvente é a etapa determinante da velocidade. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção podem ser utilizados vários modelos cinéticos, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (ONAL, 2006).

2.6.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO e McKAY, 2004).

Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 1) é denominado de pseudo-primeira ordem (HO e McKAY, 2004).

$$\begin{array}{ll} \text{Linear} & \text{Não linear} \\ \log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t & Q_t = Q_{eq} (1 - \exp(-Kt)) \end{array} \quad (1)$$

no qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log (Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (HO e McKAY, 1999).

2.6.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 2) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e McKAY, 1999).

$$\begin{array}{ll} \text{Linear} & \text{Não linear} \\ \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} t & Q_t = \left(\frac{K_2 (Q_{eq} - 0,5t)}{1 + (K_2 (Q_{eq} - 0,5t))} \right) \end{array} \quad (2)$$

no qual, K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001).

2.6.1.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e Mckay (2004), foi desenvolvido para descrever a quimissorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003).

Linear	Não linear
$Q_{eq} = A + B \ln t$	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$

(3)

no qual, A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimissorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimissorção (g mg^{-1}) (FERNANDES, 2005; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

2.6.1.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005).

Linear	Não linear
$q_t = K_d \times t^{0.5} + C$	$q_t = K_d \times t^{0.5} + C$

(4)

no qual, K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C_i sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}) (HAN et al., 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea e a segunda é a fase da adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é limitada; e a terceira é a fase de equilíbrio final, em que a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (JUANG et al., 2002; SUN, 2003). Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo estudada no modelo de difusão demonstram mais de um fator afetando o processo adsorptivo simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

2.6.2 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do bioadsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

As isothermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (GONÇALVES Jr. et al., 2010). São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

O cálculo da quantidade de metal capturado se baseia em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (MEZZARI, 2002; MORENO-CASTILHA, 2004 e VOLESKY, 2004). Volesky (2003), afirma que as isothermas podem ser representadas por equações que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

As isothermas podem ser obtidas de diferentes formas, como ilustra a Figura 3, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida (Q_{eq}) e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2000).

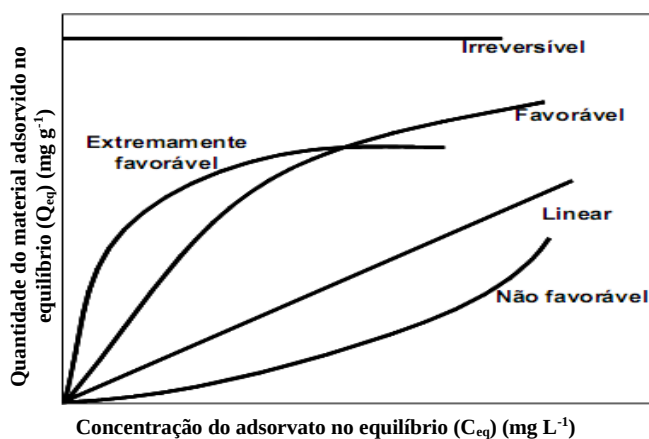


Figura 3 – Isotherma de adsorção e suas diferentes formas.

As do tipo convexas são as que apresentam ser mais favoráveis, pois revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Giles et al. (1960), elaborou uma classificação mais detalhada em que as isothermas são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões em cada um.

As isothermas do tipo S, ou sigmoide, apresentam uma curvatura voltada para cima e aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do

sólido adsorvente, tornando-as interações adsorvato-adsorvente mais fraca que as interações adsorvato-adsorvente e solvente-adsorvente (GILES et al., 1960).

Para o mesmo autor, as isotermas do tipo L, ou de Langmuir, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos e mostram dificuldade de preencher sítios vagos e fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.

O grupo H ou “high affinity”, a parte inicial da isoterma, é vertical e aparece quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

As isotermas representadas por curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1960).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo Tarley (2003), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a biossorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir, multicamadas de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, brevemente comparados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos de Isotermas de Adsorção de Langmuir e Freundlich

Isoterma	Vantagens	Desvantagens
Langmuir (1918)	Parâmetros interpretáveis.	Aplicável só para sorção monocamada.
Freundlich (1907)	Aplicável para uma sorção não ideal e em superfícies heterogêneas.	Não estruturada para monocamada.
Dubinin-Radushkevich (1947)	Modelo empírico utilizado para distinguir adsorção química de adsorção física	Possui propriedades assintóticas insatisfatórias e não prevê a lei de Henry em baixa pressão
Sips (1948)	Molde criado a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, podendo indicar a formação de mono e de multicamadas	Aplicável para sorção em mono e multicamadas

Fonte: Volesky (2003), Foo e Hameed (2010).

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, que é amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais

diversos sistemas. (PINO, 2005; LIU, 2006 e AMUDA et al., 2007). A Figura 4 ilustra a adsorção de acordo com o modelo teórico de Langmuir.

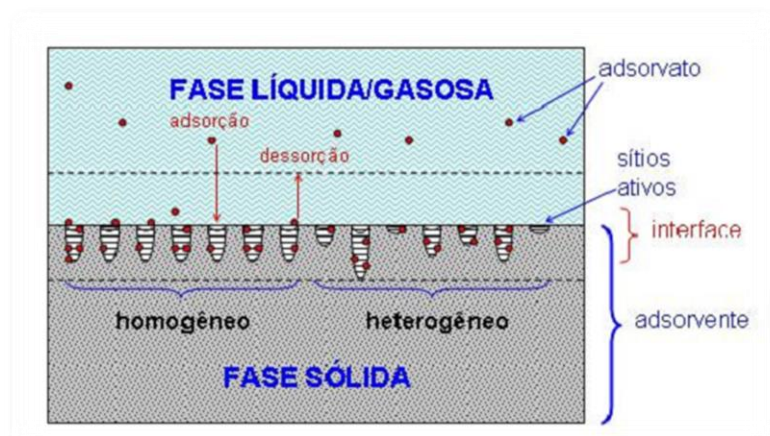


Figura 4 - Representação da adsorção conforme o Modelo de Langmuir.
Fonte: Quiñones, 2007.

O modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e desadsorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (AMUDA et al., 2007 e RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

Segundo Ortiz (2000), Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície, e homogênea e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (KANITZ, 2007).

O modelo matemático da isoterma de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de q_m e b de Langmuir, onde q_m está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa (mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e b é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorvato relacionada com a energia livre de

adsorção. Assim podemos expressar o modelo de Langmuir (em sua forma não linear) pela Equação 5:

$$Q = \left(\frac{Q_m K_L C}{(1 + K_L \times C)} \right) \quad (5)$$

na qual: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg L^{-1}); b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

De acordo com Sodré et al. (2001), este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posições na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superficiais sejam ocupados, sendo que adsorção somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não ocorrem mais interações entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio. Podemos obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma não linear quanto em formas linearizadas. Para as isotermas de forma normal utiliza-se a Equação 6, enquanto as linearizações podem ser obtidas pelas Equações 7 e 8 abaixo:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (6)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

na qual: C_e e C_{eq} representam a concentração no equilíbrio e Q_e ou q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L ou b e C_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L ou b com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

Na Figura 5, é representado um modelo de isoterma de equilíbrio de Langmuir no processo de adsorção.

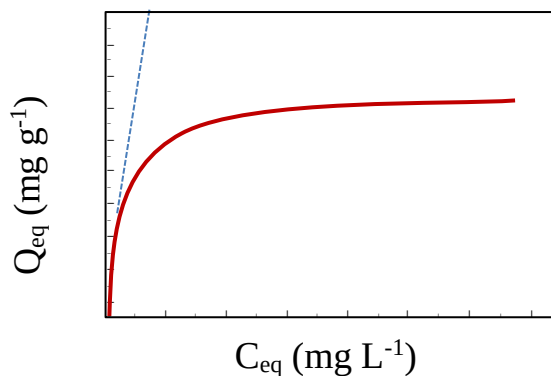


Figura 5 – Isotherma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção.
Fonte: Zollinger, (1991); Atkins, (1993).

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (MEZZARI, 2002 e KALAVATHY et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente, é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (TAVARES, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (forma não linear na Equação 8), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001). A linearização da Equação 8 fornece a Equação 9.

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (8)$$

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (9)$$

na qual: C_{eq} ou C_e é concentração no equilíbrio e q_{eq} ou Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K_f e n são os dois parâmetros de Freundlich.

Para Ortiz (2000), o modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos propostos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução, ou seja, a concentração no equilíbrio.

2.6.2.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 10) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de potencial de adsorção (NJOKU et al., 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 13) (FAROOQ et al., 2011), distinguindo processos adsorptivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (10) \quad \varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (11)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

na qual, Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ' ε ' é o Potencial de Polanyi (Equação 12). R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}) (NJOKU et al., 2011).

2.6.2.4 Modelo de Sips

O modelo de Sips contempla os comportamentos descritos por Langmuir e por Freundlich, incorporando um terceiro parâmetro em uma equação empírica. A equação do modelo de Sips é expressa de acordo com a Equação (13) (FERREIRA et al., 2017)

$$\begin{array}{cc} \text{Linear} & \text{Não linear} \\ \ln\left(\frac{Q_{eq}}{Q_{\max} - Q_{eq}}\right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L & Q = Q_{\text{sat}} \frac{KC^n}{1 + KC^n} + C \end{array} \quad (13)$$

no qual kS é a constante da isoterma de Sips, com a energia de adsorção (L mg^{-1}); n representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se n o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e n .

2.6.3 Termodinâmica

Para que o processo de adsorção seja realizado de maneira eficaz e se aproveite ao máximo a capacidade do adsorvente é necessário avaliar a influência da temperatura do meio na bioadsorção. Tais estudos normalmente são avaliados em um intervalo entre 10 e 70 °C (COSSICH, 2000).

Além de avaliar a capacidade de adsorção em distintas temperaturas, tais estudos auxiliam na determinação dos parâmetros termodinâmicos e na elucidação do conhecimento aprofundado do mecanismo de adsorção que efetivamente ocorre.

Dentre os parâmetros importantes, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), por exemplo, está relacionada à espontaneidade do processo, sendo consideradas reações espontâneas as que ocorrem em sistemas nos quais há liberação de energia para o meio, favorecendo a formação de produtos, nesse caso, geralmente são apresentados valores de ΔG negativos, mas outros fatores também podem influenciar. Quando o $\Delta G > 0$, por exemplo, ocorre absorção de energia para a formação de produtos, considera-se que o processo de adsorção atua de maneira não espontânea. Ao passo que quando $\Delta G = 0$, a quantidade de produtos formados é teoricamente igual à dos reagentes (MONTEIRO, 2009).

Outro parâmetro termodinâmico de grande importância é a variação de entalpia (ΔH), que indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico (valores de $\Delta H > 0$ indicam sistemas de sorção endotérmicos; valores de $\Delta H < 0$ indicam sistemas de sorção exotérmicos).

Já a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem (ou desordem) do sistema após o processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005). De maneira geral, quanto maior a entropia associada ao processo de sorção observado, maior é a desordem inerente a este processo. Este parâmetro é um bom indicativo de sistemas organizados ou desorganizados, sendo um possível indicativo para sistemas reversíveis ou não (com possibilidade de dessorção e reuso dos materiais ou não). Todos estes parâmetros supracitados podem ser estimados conforme as Equações 15 e 16 (SARI et al., 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14) \quad \ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

nas quais, K_d corresponde a relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

2.6.4 Eluição e dessorção

Outro fator de extrema importância a ser considerado é a possibilidade de reuso dos materiais adsorventes, pois a possibilidade de uso em vários ciclos pode efetivar o adsorvente proposto como renovável e ecologicamente correto (SCHWANTES et al., 2016; SCHWANTES et al., 2018).

O processo de dessorção (Equação 16) se refere ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado mediante com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Esse processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (16)$$

no qual, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) referem-se as concentrações de Cd^{2+} e Pb^{2+} dessorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

2.6.5 Avaliação multivariada de condições ideais para adsorção

Devido às muitas variáveis que envolvem e podem interferir no processo adsorptivo, o uso de ferramentas estatísticas que simplifiquem o número total de experimentos se torna desejável. Nesse sentido, para facilitar a descoberta da dose ideal de adsorvente e do pH ideal da solução que possui o adsorvato, diversos autores que trabalham com adsorção se utilizam desses programas estatísticos.

Existente desde os anos 50, a aplicação de Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR) [(ou RSM, de Response Surface Methodology)] na otimização de variáveis de processo para o desenvolvimento de métodos analíticos está, atualmente, largamente difundida e consolidada, principalmente devido às suas vantagens em relação à clássica otimização univariada. Essa metodologia gera informações importantes se valendo de um pequeno número de experimentos e possibilitando à avaliação da interação entre as variáveis e a resposta (NOVAES et al., 2017).

Neste sentido, o “delineamento central de composto rotacional” (DCCR) é um planejamento experimental que permite determinar a influência de cada uma das variáveis e a interação existente entre elas. O modelo de DCCR apresentado na Tabela 3 serve de exemplo. Nele se pode observar que são avaliadas doses de adsorvente com intervalo de 250,00 e 1250,00 mg, proposto com 12 ensaios e com ponto central (0,0) em quadruplicata, observa-se também que o pH possui intervalo entre 3,00 e 7,00.

No caso de adsorventes empregados na remoção de metais do meio aquoso, é de extrema importância que a faixa de pH avaliada não atinja valores superiores a 7,00 pois nestes casos é comum a ocorrência de precipitação destes, e como deseja-se avaliar o efeito da adsorção e não da precipitação, tais características físico-químicas devem ser respeitadas.

A matriz do planejamento DCCR, apresenta valores codificados e reais das doses de adsorvente e do pH da solução. Os valores codificados do delineamento utilizado no presente estudo podem ser mais facilmente observados na Figura 3, que ilustra a distribuição dos nove pontos experimentais em um plano cartesiano.

Cada um dos ensaios ilustrados na Tabela 4 representa uma unidade experimental constituída por 1 erlenmeyer que receberá a dose de adsorvente e soluções contaminadas com o pH descritos como “variáveis reais”. Após o contato entre o adsorvente e adsorvato em condições controladas (tempo, rotação e temperatura), é possível determinar os teores remanescentes e adsorvidos.

Tabela 4 – Matriz do planejamento de delineamento central composto rotacional (DCCR) com valores codificados e reais

Ensaio	X ₁	Massa (mg)	X ₂	pH
1	-1,00	396,39	-1,00	3,60
2	1,00	1103,61	-1,00	3,60
3	-1,00	396,39	1,00	6,40
4	1,00	1103,61	1,00	6,40
5	0,00	750,00	0,00	5,00
6	-1,41	250,00	0,00	5,00
7	0,00	750,00	1,41	7,00
8	1,41	1250,00	0,00	5,00
9	0,00	750,00	-1,41	3,00
10	0,00	750,00	0,00	5,00
11	0,00	750,00	0,00	5,00
12	0,00	750,00	0,00	5,00

X₁: codificação para a variável dose de adsorvente; X₂: codificação para a variável pH.

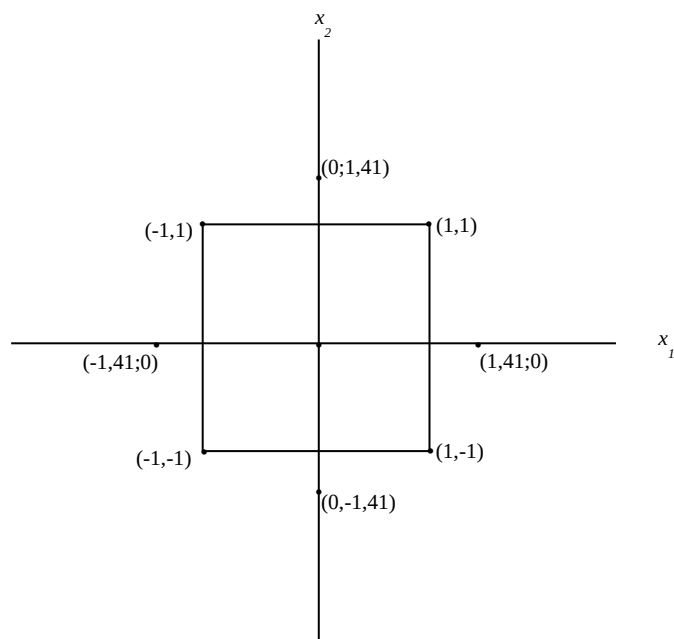


Figura 6 – Delineamento central composto rotacional para o delineamento proposto na Tabela 3.

De posse dos teores adsorvidos e remanescentes faz-se o cálculo da quantidade adsorvida pela massa utilizada no processo (Equação 17) e o resultado é definido como a “resposta” entre as variáveis e pode ser interpretado em gráficos de superfície e de contorno (Figura 4 (a e b)).

$$Q_{eq} = [(C_0 - C_{eq}) / m] V \quad (17)$$

onde: Q_{eq} é a quantidade de íon adsorvido por g de adsorvente (mg g^{-1}), m é a dose do adsorvente utilizada (g), C_0 corresponde a concentração inicial do íon (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) e V é o volume de solução contaminada utilizada (L).

Os resultados obtidos nos testes supracitados podem ser tabulados e avaliados de acordo com a análise multivariada mencionada anteriormente, gerando gráficos e dados que demonstram a relação entre as duas variáveis estudadas. Na Figura 7 (A e B) pode-se observar a resposta de um experimento hipotético, demonstrando a distribuição de pontos amostrais em duas e três dimensões.

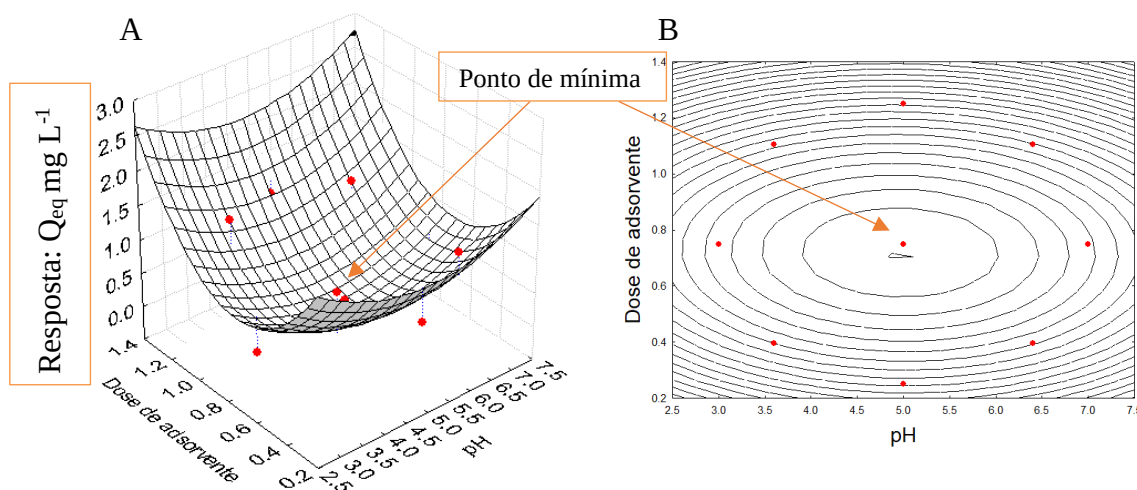


Figura 7 – A) Representação de uma superfície de resposta; B) Gráfico de contorno referente a Superfície de resposta.

É possível observar na Figura 7 (A e B) que existe na região central dos gráficos um ponto estacionário. Essa região do gráfico é muito importante, pois, caso seja necessário, é a partir dela que se pode determinar novas doses de adsorvente a serem testadas, as quais podem potencializar os resultados obtidos, expressando a dose de adsorvente que representará o maior rendimento no estudo, ou seja, a dose que vai resultar na maior absorção mg de contaminante por grama de adsorvente (mg g⁻¹).

O gráfico de contorno representa o plano da superfície de resposta e uma de suas funções é de facilitar a observação dos pontos experimentais utilizados no estudo. Embora seja possível observar a distribuição dos pontos amostrais ao entorno do ponto estacionário (gráfico de contorno), a curvatura da superfície de resposta indica “ponto de mínima”, ou seja, essa região representa a dose de adsorvente que possui o menor rendimento de remoção, isto é, mg de contaminante por g de adsorvente.

2.7 Carvão Ativado

Dentre os distintos adsorventes comerciais existentes, o carvão ativado comercial é considerado um dos materiais mais competitivos e eficientes na separação de contaminantes de

águas residuárias domésticas e industriais, mas sua natureza de custo elevado, levou, nos últimos anos, há um crescente interesse em produzir adsorventes de baixo custo (GIRISH e MURTH, 2016; CORDA e KINI, 2018). Assim, muitos profissionais destinaram suas pesquisas para produção de adsorventes alternativos utilizando materiais de baixo custo, como por exemplo, resíduos agrícolas (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

A produção de carvão ativado proveniente de resíduos agrícolas tem demonstrado eficiência e baixo custo em comparação ao carvão ativado industrial, além disso, a remoção de contaminantes por carvões originários de materiais alternativos tem sido superior aos adsorventes *in natura* produzidos pelo mesmo material.

O baixo custo provém do custo reduzido dos materiais escolhidos para transformação em carvão ativado. Podem ser utilizados por exemplo: cascas de laranja (GUIZA et al., 2018); resíduos de vinificação: bagaço e talos de cacho de uvas (ALCARAZ et al., 2018); Cascas de coco (SANNI et al., 2017); resíduos de chá (ZHOU et al., 2018b); Cascas de mandioca; resíduos de crambe; casca de pínus; caroços de açaí, dentre outros.

O alto rendimento de remoção ocorre devido a estrutura fina e porosa do carvão ativado e sua área de superfície extremamente elevada (pode superar 1000 m² por grama de adsorvente), essas características resultam em poderosas propriedades de adsorção em fases gasosa ou líquida (ALKHATIB e ALZAAILAY, 2018; FAZAL-UR-REHMAN, 2018).

Os carvões ativados podem ser obtidos de diversas maneiras, e suas características finais podem ou não se assemelhar ao seu material de origem, isso depende dos processos usados durante a produção do mesmo. A pirólise pode, por exemplo, ser realizada antes ou depois do processo de ativação e a ativação pode, por sua vez, ser física ou química, ou ainda, o material pode apenas ser submetido a pirólise dando origem ao biochar (BERGNA et al., 2018).

Depois de produzido, o carvão ativado pode ser utilizado para os mais diversos fins. Dentre as utilizações mais comumente empregadas, destaca-se a purificação de água para consumo humano, remoção de corantes industriais, turbidez e sólidos de efluentes industriais e domésticos (TADDA et al., 2016) e para tratar chorume - a fim de remover cor e odor e alguns metais pesados (ALKHATIB e ALZAAILAY, 2018).

Embora com menor frequência, a literatura também cita o uso de carvão ativado para purificação do ar, na cromatografia, no armazenamento de energia, em materiais de eletrodos para biossensores de baterias de lítio, no armazenamento de hidrogênio, na imobilização das biomoléculas (FAZAL-UR-REHMAN, 2018), e na remoção de materiais tóxicos, substâncias, venenos no sistema digestivo - estômago e intestino (ALKHATIB e ALZAAILAY, 2018).

Após o emprego do carvão ativado em águas, é comum a adequação ou a melhoria de parâmetros físicos e químicos tais como: pH; turbidez; demanda química de oxigênio (DQO); sólidos dissolvidos totais (TDS) e total suspenso sólidos (SST) (RAZI et al., 2018).

Muitos fatores interferem no rendimento final do carvão ativado, por isso, a variação de parâmetros pode ser largamente estudada.

- ✓ Material precursor escolhido (GUIZA et al., 2018);
- ✓ Temperatura de ativação (ZHOU et al., 2018a);
- ✓ Tipo de reagente químico ou físico escolhido (SANNI et al., 2017);
- ✓ Concentração do reagente químico escolhido (BASALEH e AL-MALACK, 2018);
- ✓ Combinação de ativações escolhida (no caso de várias ativações em um mesmo adsorvente);
- ✓ Tempo de contato entre o material precursor e o ativador químico ou físico; (BASALEH e AL-MALACK, 2018), (ZHOU et al., 2018a);
- ✓ Temperatura de pirólise; (BASALEH e AL-MALACK, 2018), (ZHOU et al., 2018a), (GUIZA et al., 2018);
- ✓ Tempo de pirólise.

Ativadores químicos e/ou físicos possuem o propósito de elevar a área superficial do carvão ativado modificando sua porosidade (ZHOU et al., 2018a). As ativações do material precursor podem ocorrer de diferentes formas, como por exemplo, por meio da impregnação com reagentes químicos antes ou depois da pirólise (BERGNA et al., 2018).

Diferentes bases, ácidos, óxidos e sais podem ser utilizados para essa finalidade, cada um desses materiais confere ao carvão ativado diferentes características finais. As características finais podem estar relacionadas tanto ao material precursor, quanto ao reagente ativador utilizado.

Já as ativações físicas consistem na ativação física do material, esse tipo de ativação geralmente é realizada durante a pirólise, sendo comumente empregados o vapor de água e o CO₂ como oxidadores (TADDA et al., 2016; CASTRO et al., 2018). Na Tabela 5, a seguir, estão descritos alguns materiais precursores alternativos já estudados e respectivos ativadores (químicos ou físicos).

Tabela 5 – Diferentes reagentes químicos utilizados para ativar carvão ativado produzido a partir de resíduos industriais

Autores	Material precursor	Ativador Químico	Características finais predominantes nos carvões.
Basaleh e Al-Malack (2018)	Resíduos sólidos orgânicos municipais	H ₃ PO ₄	Carvão ativado mesoporoso.
Sanni et al. (2017)	Cascas de coco	ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ e KOH	O H ₃ PO ₄ (0,67 M) apresentou o melhor desempenho adsorvente e absorbância. Todos ativadores elevaram o teor de cinzas e umidade e diminuíram os constituintes voláteis.
Sarici-Özdemir e Önal (2018)	Cascas de Banana	ZnCl ₂	A área de superfície atingiu 1889 m ² g ⁻¹ . O tamanho dos poros foi mesoporoso.
Razi et al. (2018)	Resíduos vinícolas - Bagaço e talos de cachos de uva	KOH	O volume de poros elevado (0,8 - 1,4 cm ³ g ⁻¹) e textura dominada por microporos (<2 nm), mas com presença de mesoporos.
Guiza et al. (2018)	Cascas de Laranja	H ₂ SO ₄	Área superficial extremamente elevada chegando a atingir 1934 m ² g ⁻¹ .
Sales et al. (2019)	Mesocarpo de coco-da-Bahia	H ₃ PO ₄	Ocorreu redução de 50% na dureza, 87,5% no cloreto e 66,6% na acidez nas águas residuárias da estação de tratamento de água.
Özsin et al. (2019)	Cascas de grão de bico	KOH e K ₂ CO ₃	Foram observadas diferenças significativas entre as características superficiais da casca <i>in natura</i> e os carvões produzidos. A área da superfície do carvão ativado preparado quimicamente a partir da casca do grão-de-bico foi relativamente alta, os ACs preparados com KOH e K ₂ CO ₃ apresentou uma estrutura porosa esponjosa com canais interligados.
Conradi Jr et al. (2019)	Tabaco provenientes de cigarro	NaOH e ZnCl ₂	O uso de ativação química com NaOH e ZnCl ₂ causou mudanças significativas no tabaco <i>in natura</i> , produzindo transformações na superfície dos adsorventes, sugerindo a formação de novos grupamentos no carvão ativado. Ocorreu um potencial aumento na área de superfície (283 vezes para ativação com NaOH e 1775 vezes para ativação com ZnCl ₂ em comparação com o material precursor.
Ravichandran et al. (2018)	Resíduos de frutas Casuarina equisetifolia	H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂ e KOH	O rendimento dos carvões, área superficial e remoção de poluentes de meios líquidos (azul de metileno, iodo e melaço) foi maior no caso de carvões ativados com H ₃ PO ₄ e KOH quando comparado a ativação por ZnCl ₂ .
Zhou et al. (2018a)	Resíduo de chá	Vapor de água	A área superficial específica e o volume de microporos aumentaram com a elevação da temperatura de ativação, que promoveu a liberação de materiais voláteis.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285-294, 2001.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p.3031-3044. 2005.
- ALCARAZ, L.; FERNANDEZ, A. L.; GARCIA-DIAZ, I.; LOPEZ, F. A. Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. **Adsorption Science & Technology**, v.36, n.5-6, p.1331-1351, 2018.
- ALKHATIB, A. J.; ALZAILAY, K. The Appropriate Use of Activated Charcoal in Pharmaceutical and Toxicological Approaches. **Journal of scientific and technical research**, v.5, n.2, p.4407-4409, 2018.
- ALRUMMAN, S. A.; EL-KOTT, A. F.; KESHK, S. M. A. S. Water pollution: source & treatment. **American Journal of Environmental Engineering**, v.6, p.88-98, 2016.
- AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Study on Adsorption of Cu and Ba from Aqueous Solutions Using Nanoparticles of Origanum (OR) and Lavandula (LV). **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v.2018, p.1-8, 2018.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p.174-181. 2007.
- ARAÚJO, C. S. T. Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de Ag(I) utilizando Moringa oleifera Lam. Uberlândia, 2009. 186p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. 2009.
- AREFIN, M. A.; MALLIK, A. Sources and causes of water pollution in Bangladesh: A technical overview. **Bibechana**, v.15, p.97-112, 2018.
- ARIF, N.; YADAV, V.; SINGH, S.; SINGH, S.; AHMAD, P.; MIS A, R. K.; SHARMA, S.; TRIPATHI, D. K.; DUBEY, D. K.; CHAUHAN, D. K. Influence of High and Low Levels of Plant-Beneficial Heavy Metal Ions on Plant Growth and Development. **Frontiers in Environmental Science**, v.4, p.1-11, 2016.
- ASSEFA, Y.; PRASAD, P. V. V.; FOSTER, C.; WRIGHT, Y.; YOUNG, S.; BRADLEY, P.; STAMM, M.; CIAMPITTI, I. A. Major Management Factors Determining Spring and Winter Canola Yield in North America. **CROP Science**, v.58, n.1, p.1-16, 2017.
- ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5. ed. Oxford Press, 1993.
- BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene

blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**, v.7, p.16-19, 2015.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR F. K. Adsorption Behavior of Acid Red 97 Dye on Canola Stalks. **Journal of Scientific and Engineering Research**, v.3, n.3, p.148-154, 2016.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, n.2, p.1629-1638, 2017.

BANUELOS, G.; DHILLON, K.; BANGA, S. Oilseed brassicas. **Biofuel Crops: Production, Physiology and Genetics**, p.339-368, 2013.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BARROS, N. B., BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S. How do experiments - applications in science and industry. **Bookman**, v.4, 2010.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BASALEH, A. A.; AL-MALACK, M. H. Utilization of Municipal Organic Solid Waste for Production of Activated Carbon in Saudi Arabia. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v.43, n.7, p.3585-3599, 2018.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.

BERGNA, D.; VARILA, T.; ROMAR, H.; LASSI, U. Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes. **Journal of Carbon Research**, v.4, n.41, p.1-10. 2018.

BERNHOF, R. A. Cadmium Toxicity and Treatment. **The Scientific World Journal**, v.3, p.1-7. 2013.

BLACKMORE, S.; VRIENS, B.; SORENSEN, M.; POWER, I. M.; SMITH, L.; HALLAM, S. J.; MAYER, K. U.; BECKIE, R. D. Microbial and geochemical controls on waste rock weathering and drainage quality. **Science of The Total Environment**, v.640, n.641, p.1004-1014, 2018.

BRANCA, J. J.; MORUCCI, G.; PACINI, A. Cadmium-induced neurotoxicity: still much ado. **Neural Regeneration Research**, v.13, n.11, p.1879-1882, 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Águas (ANA). **Lei nº 9.984 de 2000**, Brasília, DF, 2000a, 20p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011b, 8p.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal: Centro Gráfico, 1988. 292 p.

BRASIL. **Decreto nº 24.643**, Brasília, DF, 1934, 29p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1.469**, Brasília, DF, 2000b, 39p

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011b, 33p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 2004. 28 p.

BRASIL. **Lei nº 9.433 de 1997**, Brasília, DF, 2000a, 35p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 20**, Brasília, DF, 1986.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

CANOLA COUNCIL OF CANADA. Canola meal feeding guide. 5th EDITION, 60 p. 2015. https://www.canolacouncil.org/media/516716/2015_canola_meal_feed_industry_guide.pdf

CASTRO, J. P.; NOBRE, J. R. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; CHIOU, B. S.; WILLIAMS, G.; WOOD, D. F.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; ORTZ, W. J.; TONOLI, G. H. D. Activated carbons prepared by physical activation from different pretreatments of amazon piassava fibers. **Journal of Natural Fibers**, p.1-16, 2018.

CHEN, X.; WANG, Z.; ZHU, G.; NORDBERG, G. F.; DING, X.; JIN, T. The Association Between Renal Tubular Dysfunction and Zinc Level in a Chinese Population Environmentally Exposed to Cadmium. **Biological Trace Element Research**, v.186, n.1, p.114-121, 2018.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira de Grãos - SAFRA 2017/18. v. 5, n.9, Nono levantamento, 2018.

CONRADI JR, E.; GONÇALVES JR. A. C.; SCHWANTES.; MANFRIN, J.; SCHILLER, A.; ZIMMERMAN, J.; KLASSEN, G. J.; ZIEMER, G. L. Development of renewable adsorbent from cigarettes for lead removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.1-21, 2019.

COPA, W. L. A Geological Classification for the Rocks of Weathering, **Petroleum Science and Engineering**, v.2, n.1, 2018, p.1-6.

CORDA, N. C.; KINI, M. S. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. **MATEC Web of Conferences**, v.144, p.02-22, 2018.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha Sargassum sp.** Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

DIAS, J. C. A. Canola/colza: alternativa de inverno com perspectiva de produção de óleo comestível e energético. Pelotas: Embrapa-CPATB, 1992. 46 p.

DONG-HUI, FU.; LING-YAN, J.; MASON, A. S.; MEI-LI, X.; LONG-RONG, Z.; LI-ZHI, L.; QING-HONG, Z.; CHANG-JIAN, S.; CHUN-HUI, H. Research progress and strategies for multifunctional rapeseed: A case study of China. **Journal of integrative agriculture**, v.15, n.8, 1673-1684, 2016.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. **Proceedings of the USSR Academy of Sciences**, vol. 55, p. 327, 1947.

DUNCAN, A. E.; DE VRIES, N.; NYARKO, K. B. Assessment of Heavy Metal Pollution in the Sediments of the River Pra and Its Tributaries. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.229, n.8, p.1-10, 2018.

EMAMVERDIAN, A.; DING, Y.; MOKHBERDORAN, F.; XIE, Y. Heavy Metal Stress and Some Mechanisms of Plant Defense Response. **The Scientific World Journal**, 2015, p.1-18, 2015.

EMBRAPA. Origem e usos da canola. **Documentos online**. Passo Fundo RS. 2014. Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do149_2.htm (Acessado em 11 de abril de 2014).

FAROOQ, U.; KHAN, A. M.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A.; Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticumaestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.2, p.400-410, 2011.

FAZAL-UR-REHMAN, M. Methodological trends in preparation of activated carbon from local sources and their impacts on production: A review. **Chemistry International**, v.4, n.2, p.109-119, 2018.

FEIZI, M.; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.54, p.125-136, 2015.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C. de.; COUTO Jr.; O. M; ARROIO, P. A.; CARVALHO, K. Q. de.; BARROS, M. A. S. D. de. Utilização de carvão ativado de dendê *in natura* e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista matéria**, v.23, n.1, p.1-11, 2017.

FREUNDLICH, H. Kolloidfällung und Adsorption. **Zeitschrift Für Angewandte Chemie**, v.20, n.18, p.749-750, 1907.

FURLAN, F. L.; FILHO, N. C.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAMA, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiente Água**, v.13, p.1-12, 2018.

GANESAN, K.; SUKALINGAM, K.; XU, B. Impact of consumption and cooking manners of vegetable oils on cardiovascular diseases- A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, v.71, p.132-154, 2018.

GAUTAM, R. K.; SHARMA, S. K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. **Heavy Metals In Water**, p.1-24, 2018.

GAWANDE S. M.; BELWALKAR N. S.; MANE A. A. Adsorption and its Isotherm - Theory. International. **Journal of Engineering Research**, v.6, n.6, p.312-316, 2017.

GE, J. C.; KI, Y, S.; CHOI, N. Using Canola Oil Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines: A Review. **Applied Sciences**, v.7, n.9, p.1-19, 2017.

GHAZANI, S. M.; MARANGONI, A. G. Minor Components in Canola Oil and Effects of Refining on These Constituents: A Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.90, n.7, p.923-932, 2013.

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 Chemical Society**, p.3973, 1960.

GIRISH, C. R.; MURTY, V. R. Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using Lantana camara, Forest Waste. **International Journal of Chemical Engineering**, v.2016, p.1-11, 2016.

GONÇALVES Jr, A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Latossolo Vermelho Escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, v.23, n.2, p.173-177, 2000.

GONÇALVES Jr., A. C.; NACKE, H.; FÁVERE, V., T.; GOMES, G. D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v.33, n. 5, p. 1047-1052, 2010.

GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; SILVA, A. K. S. Removal of toxic metals using endocarp of açai berry as biosorbent. **Water science and technology**, v.77, p. wst2018032, 2018.

GROTH, M. Z.; BELLÉ, C.; GROTH, M. Z. Diversidade de insetos associada a cultura da canola na região sul do Paraguai. **Scientia Agraria Paranaensis**, v.17, n.1, p.96-103, 2018.

GUIZA, S.; YAHIASALWA, S. H.; LAUNAY, F.; BAGANE, M. Production and Characterization of Activated Carbon from Orange Peels by Chemical Activation with Sulfuric

Acid. In: **Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration**, p.959-961, 2017.

GÜL, V.; ÖZTÜRK, E.; POLAT, T. Importance of Sunflower to Overcome Deficiency of Vegetable Oil in Turkey. **Alınteri Zirai Bilimler Dergisi**, v.30, n. 1, p.70-76, 2016.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.1140-1149, 2010.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G., Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HU, Q.; HUA, W.; YIN, Y.; ZHANG, X.; LIU, L.; SHI, J.; U, Y.; QIN, LU.; CHEN, C.; WANG, H. Rapeseed research and production in China. **The Crop Journal**, v.5, n.2, p 127-135, 2017.

HUNTER, P. Essentially deadly: living with toxic elements: Humans and plants have evolved various mechanisms to deal with and even adopt toxic heavy metals. **EMBO Reports**, v.16, n.12, p.1605-1608, 2015.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.201, n.1-3, p.191-199. 2002.

KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄- activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.292, p.354-362. 2005.

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto.

KNUTSEN, K. H.; ALEXANDER, J.; BARREGARD, L.; BIGNAMI, M.; BRUSCHWEILER, B.; CECCATELLI, S.; DINOVI, M.; EDLER, L.; GRASL-KRAUPP, B.; HOGSTRAND, C.; HOOGENBOOM, L. R.; NEBBIA, S. C.; OSWALD, I.; PETERSEN, A.; ROSE, M.; ROUDOT, A.; SCHWERDTLE, T.; VOLLMER, G.; WALLACE, H.; COTTRILL, B.; DOGLIOTTI, E.; LAAKSO, J.; METZLER, M.; VELASCO, L; BAERT, K.; RUIZ, J. A. G.; VARGA, E.; DORR, B.; SOUSA, R.; VLEMINCKX, C. Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Erucic acid in feed and food EFSA. **EFSA Journal**, v.14, n.11, p.45-93, 2016.

KONUSKAN, B.; ARSLAN, M.; OKSUZ, A. Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v.26, n.2, p.340-344, 2018.

KURODA, M.; HARA, K.; TAKEKAWA, M.; UWASU, M.; IKE, M. historical trends of academic research on the water environment in japan: evidence from the academic literature in the past 50 Years. **Water**, v.10, n.10, p.1-15, 2018.

LANDRIGAN, P. J. Lead and the heart: an ancient metal's contribution to modern disease. **The Lancet Public Health**, v.3, n.4, p.156-157, 2018.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

LEFF, T.; STEMMER, P.; TYRRELL, J.; JOG, R. Diabetes and exposure to environmental Lead (Pb). **Toxics**, v.6, n.3, p.1-13, 2018.

LIMA, L. H. S.; BRACCINI, A. L.; SCAPIM, C. A.; PICCININ, G. G.; PONCE, R. M. Adaptability and stability of canola hybrids in different sowing dates. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 2, p.374-380, 2017.

LIN, C. H.; HSU, Y. T.; YEN, C. C.; CHEN, H. H.; TSENG, C. J.; LO, Y. K.; CHAN, J. Y. H. Association between heavy metal levels and acute ischemic stroke. **Journal of Biomedical Science**, v.25, n.1, p.1-8, 2018.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects**, v. 74, p.34-36, 2006.

MARINI, H. R.; PUZZOLO, D.; MICALI, A.; ADAMO, E. B.; IRRERA, N.; PISANI, A.; PALLIO, G.; TRICHILO, V.; MALTA, C.; BITTO, A.; SQUADRITO, S.; ALTAVILLA, D.; MINUTOLI, L. Neuroprotective Effects of Polydeoxyribonucleotide in a Murine Model of Cadmium Toxicity. **Oxidative medicine and Cellular Longevity**, v.2018, p.1-9, 2018.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

MOHANTY, A.; BUDHWANI, N.; GHOSH, B.; TARAFDAR, M.; CHAKRAVARTY, S. Lead content in new decorative paints in India. Environment. **Development and Sustainability**, v.15, n.6, p.1653-1661, 2013.

MOHR, S.; GIURCO, D.; RETAMAL, M.; MASON, L.; Mudd, G. Global Projection of Lead-Zinc Supply from Known Resources. **Resources**, v.7, n.1, p.1-17, 2018.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83, 2004.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A. C.; COELHO, G. F.; STREY, L.; LAUFER, A. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on Jatropha biomass. **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**, v.1, p. 367-372, 2013.

NAGGAR, Y. A.; KHALI, M. S.; GHORAB, A. M. Environmental Pollution by Heavy Metals in the Aquatic Ecosystems of Egypt. **Open Access Journal of Toxicology**, v.3, n.1, p.555-603.

NATH, U. K.; KIM, H.; KHATUN, K.; PARK, J.; KANG, K. Modification of Fatty Acid Profiles of Rapeseed (*Brassica napus* L.) Oil for Using as Food, Industrial Feed-Stock and Biodiesel. **Plant Breeding and Biotechnology**, v.4, n.2, p.123-134, 2016.

NEGA, T.; WOLDES, Y. Review on nutritional limitations and opportunities of using rapeseed meal and other rape seed byproducts in animal feeding. **Journal of Nutritional Health & Food Engineering**, v.8, n. 1, p. 43-48, 2018.

NJOKU, V. O.; OGUZIE, E. E.; BI, C.; BELLO, O. S.; AYUK, A. A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; do NASCIMENTO JR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.3, 2017.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.1719-1729, 2006.

ONAKPA, M. M.; NJAN, A. A.; KALU, O.C. A review of heavy metal contamination of food crops in Nigeria. **Annals of global health**, v.84, n.3, p.488-494, 2018.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) Universidade de São Paulo. 2000.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, n.1, p.39-46, 2004.

ÖZSIN, G.; KILIÇ, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v.9, p.1-14, 2019.

PINO, G. A. H.; **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 166p. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Univerdade Católica do Rio de Janeiro. 2005.

RABIN, R. The Lead Industry and Lead Water Pipes “A modest campaign.” **American Journal of Public Health**, v.98, n.9, p.1584-1592, 2008.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p.116-124, 2006.

RAVICHANDRAN, P.; SUGUMARAN, P.; SESHADRI, S.; BASTA, A. H. Optimizing the route for production of activated carbon from *Casuarina equisetifolia* fruit waste. *Royal Society Open Science*. v.5, 1-12, 2018.

RAZI, M. A.; AL-GHEETHI, A.; AL-QAINI, M.; YOUSEF, A. Efficiency of activated carbon from palm kernel shell for treatment of greywater. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, v.25, n.3, p.103-110, 2018.

REŞİTOĞLU, İ. A.; ALTINIŞIK, K.; KESKIN, A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. **Clean Technology Environmental Policy**, v.17, n.1, p. 15-27, 2015.

SALES, F. R. P.; SERRA, R. B. G.; FIGUEIRÊDO, G. J. A. DE; HORA, P. H. A. DA.; SOUSA, A. C. DE. Wastewater treatment using adsorption process in column for agricultural purposes. **Ambiente e Agua**, v.14, n.1, p.1-9, 2019.

SAMHAN, F. A.; ELLIETHY, M. A.; HEMDAN, B. A.; YOUSSEF, M.; EL-TAWEEL, G. E. Bioremediation of oil-contaminated water by bacterial consortium immobilized on environment-friendly biocarriers. **The Journal of the Egyptian Public Health Association**, v.92, n.1, 2017, p.44-51, 2017.

SANNI, E. S.; EMETERE, M. E.; ODIGURE, J. O.; EFEOVBOKHAN, V. E.; AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R. Determination of Optimum Conditions for the Production of Activated Carbon Derived from Separate Varieties of Coconut Shells. **International Journal of Chemical Engineering**, v.2017, p.1-16, 2017.

SARA, G. Y.; EMMANUEL, A.; JOSEPH, I.; ENECHE, J. E.; GALO, M. S. Determination of the Level of Heavy Metals in Some Selected Vegetables from an Irrigated Farmland of Kudenda in Kaduna Metropolis, Nigeria. **Asian Journal of Environment & Ecology**, v.7, n.3, p.1-8, 2018.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283-291, 2007.

SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; ÖNAL, Y. Synthesis of new activated carbons produced from polymer waste. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v.26, n.7, p.451-457, 2018.

SASAKOVA, N.; GREGOVA, G.; TAKACOVA, D.; MOJZISOVA, J.; PAPAJOVA, I.; VENGLOVSKY, J.; SZABOOVA, T.; KOVACOVA, S. Pollution of surface and ground water by sources related to agricultural activities. **Frontiers in Sustainable Food Systems**, v.2, n.42, p.1-11, 2018.

SATARUG, S. dietary cadmium intake and its effects on kidneys. **Toxics**, v.6, n.1, 2018.

SCHMATZ, A. A.; WAIGA, L. H.; ARRUA, M. E. P.; ANTUNES, S. R. M.; NETO, P. H. W.; JACCOUD FILHO, D. S.; BERGER NETO, A.; ANTUNES, A. C. Caracterização de lipídios de sementes de canola na região dos campos gerais, Paraná. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, p. 224- 233, 2014.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, ALISSON M.; LEISMANN, E. A. V.

Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of chemistry**, v. 2016, 2016.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**, 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v.1, p.417-422, 2013.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C.R.T; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; SANTOS, A.K.S.; CONRADI, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of environmental chemical engineering**, n.6, v.1, p.10-22, 2018.

SILVEIRA NETA, J. J.; SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L. Remoção dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorvente. **Revista Ambiente & agua**, v.7, n.1, p.104-119, 2012.

SODRÉ, F. F., LENZI, E., COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v.24, n.3, p.324-330, 2001.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v.37, n.7, p.1535-1544, 2003.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

TADDA, M. A.; AHSAN, A.; SHITU, A.; ELSERGANY, M.; TIRUGNANASAMBANTHAM, A.; JOSE, B.; RAZZAQUE, M. A.; NORSYAHARIATI, N. D. N. A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of advanced Civil Engineering Practice and research**, v.2, n.1, p.7-13, 2016.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, n. 4, p. 25-31, 2003.

TAVARES, C. R. G; VEIT, M. T.; COSSICH, E. S.; COSTA, S. M. G; GONZALES, A. M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4., 2003, **Anais**, Rio de Janeiro - RJ, p.24-31, 2003.

TIWARI, S.; TRIPATHI I. P.; TIWARI, H. L. 2013 - Effects of Lead on Environment. International Journal of Emerging. **Research in Management & Technology**, v.2, n.6, p.1-5.

TOMM, G. O. Indicativos tecnológicos para produção de canola no Rio Grande do Sul. **Sistemas de Produção Online**, p.1-32, 2007.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

USDA - United States Department of Agriculture. World Agricultural Production. Circular Series n.11-18, 2018.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p.179-190, 2003.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. Quebec: BV-Sorbex, St. Lambert, 2004, 326p.

WANI, W.; MASOODI, K. Z.; ZAID, A.; WANI, S. H.; SHAH, F.; MEENA, V. S.; WAZI, S. A.; MOSA, K. A. Engineering plants for heavy metal stress tolerance. **Rendiconti Lincei Scienze Fisiche e Naturali**, v.29, n.3, p.709-723, 2018.

WICKRAMASURIYA, S. S.; YOUNG-JOO Y.; JAEHONG Y.; NAM K. K.; JUNG, M. H. A review of canola meal as an alternative feed ingredient for ducks. **Journal of Animal Science and Technology**, v.57, n.29, 2015.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p.126-134. 2011.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, n.1, p.25-34, 2005.

ZHANG, R.; WILSON, V. L.; HOU, A.; MENG, G. Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures. **International Journal of Health, animal Science & food safety**, v.2, n.1, p.18-31, 2015.

ZHOU, J.; LUO, A.; ZHAO, Y. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 68, n. 12, p. 1269-1277, 2018a.

ZHOU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; WEI, Y.; JIANG, Z. Effects of lead stress on the growth, physiology, and cellular structure of privet seedlings. **PloS one**, v.13, n.3, p.191-139, 2018b.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. John Wiley & Sons, 2003.

CAPÍTULO II – PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTE DE RESÍDUOS DE GRÃOS DE CANOLA VISANDO OTIMIZAR A REMOÇÃO DE Cd^{2+} E Pb^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS

RESUMO

O presente trabalho objetivou produzir carvões ativados fisicamente e quimicamente a partir de resíduos de grãos de canola para sorção de íons de Cd^{2+} e Pb^{2+} em águas. Foram produzidos nove adsorventes de resíduos de grãos de canola: material *in natura* (C. *in natura*); com pirólise a 750 °C (Biochar); com pirólise a 750 °C na presença de CO_2 (C.C. CO_2); ativado com NaOH (C.C. NaOH); ativado com ZnCl_2 (C.C. ZnCl_2); ativado com H_3PO_4 (C.C. H_3PO_4); ativado com NaOH na presença de CO_2 (C.C. NaOH + CO_2); ativado com ZnCl_2 na presença de CO_2 (C.C. ZnCl_2 + CO_2) e ativado com H_3PO_4 na presença de CO_2 (C.C. H_3PO_4 + CO_2). As soluções ativadoras possuíam 1 mol L^{-1} e todas as queimas duraram 1 h. Os carvões ativados foram caracterizados quanto aos teores de P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd e Cr, termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), pH_{PCZ} e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Soluções contaminadas foram produzidas a partir de nitrato de cádmio e nitrato de chumbo [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] e [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] com 99,9% de pureza. Os adsorventes foram submetidos a avaliação multivariável de dose de adsorvente ideal e pH da solução, de equilíbrio de sorção e posterior dessorção. No geral, as modificações elevaram sua área superficial e modificaram o volume de o diâmetro de poros. A pirólise concentrou o teor de P, Zn e Fe, reduziu o teor de K e para quase todos os carvões, concentrou também o teor de Ca, Mg, Cu, Mn e Pb), modificando seus grupos funcionais de superfície (predominantemente C-H-O, CH, OH, C=O) e valores de pH_{PCZ} (de 6,89 - C. *in natura* - para 10,14; 9,57; 10,83; 7,56; 3,66; 9,84; 7,34; 6,24 respectivamente). Observou-se que 4 g de adsorvente descontaminam um litro de água contaminada e que o pH pouco influencia na sorção. Foram obtidas linearizações com elevados R^2 pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips, que apresentaram elevada capacidade de remoção de ambos metais. Com destaque para adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 , que removeram até 95 e 98% do metal em solução, atingindo remoção de até 44,20 e 21,40 mg de íons metálicos por grama de adsorvente (Q_m) respectivamente. Já para o Cd^{2+} foram obtidas melhores taxas de adsorção de por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 , removendo em ambos casos 99% do Cd^{2+} em solução atingindo Q_m de até 52,30 e 45,87 mg g^{-1} respectivamente. Nesses casos a adsorção foi predominantemente química ($n > 1$ e $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$), com $R^2 > 0,960$, demonstrando adsorção em mono e multicamada, conforme ajustes por Langmuir, Freundlich, D-R e Sips. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o resíduo de canola pode ser utilizado como precursor na produção de carvões ativados, agregando valor à torta de semente de canola, colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental desse sistema produtivo. As ativações químicas e físicas elevam a capacidade de adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em relação ao material *in natura*, demonstrando taxas de adsorção e características adsorptivas favoráveis, constituindo fortes candidatos para estudos posteriores.

Palavras-chave: Adsorção, adsorventes, resíduos agrícolas, modelagem matemática, metais tóxicos.

ABSTRACT

The present work aimed to produce carbons physically and chemically activated from canola seed residues and applied them in sorption of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions in waters. Nine activated carbons were produced from the residues of canola grains: *in natura* material (C. *in natura*); with pyrolysis at 750 °C (*Biochar*); with pyrolysis at 750 °C in the presence of CO_2 (C.C. CO_2); activated with NaOH (C.C. NaOH); activated with ZnCl_2 (C.C. ZnCl_2); activated with H_3PO_4 (C.C. H_3PO_4); activated with NaOH in the presence of CO_2 (C.C. NaOH + CO_2); activated with ZnCl_2 in the presence of CO_2 (C.C. ZnCl_2 + CO_2) and activated with H_3PO_4 in the presence of CO_2 (C.C. H_3PO_4 + CO_2). The activating solutions had 1 mol L⁻¹ and all burns lasted 1 h. The activated carbons were characterized as levels of P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd and Cr, thermogravimetry (TG), infrared spectroscopy (FTIR), pH_{PZC} and scanning electron microscopy (SEM). Contaminated solutions were produced by cadmium nitrate and lead nitrate [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] and [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] at 99.9% purity. The adsorbents were submitted to multivariable evaluation of ideal adsorbent dose and solution pH, sorption equilibrium and subsequent desorption. In general the modifications increased surface areas and modified the volume and pore diameter. The pyrolysis has concentrated the level of P, Zn and Fe, reduced the level of K and for most of carbons the concentration of Ca, Mg, Cu, Mn and Pb was also modified by modifying its surface functional groups (predominantly C-H-O, CH, OH, C=O) and pH_{PZC} values (from 6.89 - C. *in natura* - to 10.14; 9.57; 10.83; 7.56; 3.66; 9.84; 7.34; 6.24, respectively). It was observed that 4 g of adsorbent to decontaminate one liter of contaminated water and indifference of influence of pH in the sortive process. Linearizations with high R^2 was obtained by mathematical models of Langmuir, Freundlich, D-R and Sips, which presented high capacity of removal of both metals. Highlight to the Pb^{2+} adsorption by C.C. NaOH and C.C. H_3PO_4 which removed up to 95 and 98% of metal in solution, reaching removal up to 44.20 and 21.40 mg of metal ions per gram of adsorbent (Q_m), respectively. The best Cd^{2+} removal rates were obtained by C.C. NaOH and C.C. NaOH + CO_2 removing 99% of Cd^{2+} in solution in both cases, reaching Q_m of up to 52.30 and 45.87 mg g⁻¹ respectively. In these cases, the adsorption was predominantly chemical ($n > 1$ and $E > 8 \text{ KJ mol}^{-1}$) with $R^2 > 0.960$, showing adsorption in mono and multilayer as adjusted by Langmuir, Freundlich, D-R and Sips. According to the results, it can conclude that the canola residue is a good precursor for the production of activated carbon adding value to the canola seed residues, directly collaborating with economic, social and environmental sustainability aspects of this productive system. The chemical and physical activations increase the adsorption capacity of Cd^{2+} and Pb^{2+} in relation to the *in natura* material, which showed good adsorption characteristics and higher adsorption rate, being these strong candidates for later studies.

Keywords: Adsorption, adsorbents, agricultural residues, mathematical modeling, toxic metals.

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos de água doce totalizam 0,002% do total da água existente no planeta (ALRUMMAN et al., 2016), constituindo o recurso mais importante para a manutenção da vida na terra (KURODA et al., 2018). Mesmo com toda a importância que a água possui, as atividades antrópicas liberam contaminantes no meio ambiente que resultam na contaminação dos sistemas aquáticos (DUNCAN et al., 2018).

Dentre todos os contaminantes liberados pelo homem, a liberação de metais tóxicos representa maior risco, pois esses não possuem funções metabólicas conhecidas nos organismos vivos (SARA et al., 2018). Metais tóxicos como o Pb^{2+} e o Cd^{2+} podem se acumular e bioacumular nos tecidos vivos resultando em anomalias, distúrbios e cânceres (LIN et al., 2018).

Uma maneira eficiente para descontaminar águas contaminadas tem sido a utilização de adsorventes alternativos como biossorventes e carvões ativados provenientes de resíduos da agroindústria e agricultura (GAUTAM et al., 2014).

Muitas culturas agrícolas geram grande quantidade de resíduos que podem ser aproveitados e a reutilização desses resíduos é uma alternativa barata e eficiente que agrega maior valor frente a outros usos – como a incorporação em rações animais, por exemplo (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Dentre os resíduos utilizados para produção de carvão ativado estão, por exemplo, os resíduos da indústria beneficiadora de mandioca (SULAIMAN et al., 2018), as cascas de coco (SANNI et al., 2017), o bambu (SANTANA et al., 2018), os resíduos vinícolas (ALCARAZ et al., 2018) as cascas de banana (SARICI-ÖZDEMİR e ÖNAL, 2018), dentre outros.

Geralmente estudos que desenvolvem carvões ativados alternativos visam remover contaminantes do meio aquático e dentre os estudos de remoção, os contaminantes mais estudados são corantes industriais como azul de metileno (SANTANA et al., 2018) e os metais tóxicos (OLAOYE et al., 2018).

Entretanto, alguns resíduos agrícolas não foram avaliados quanto a sua transformação em carvão ativado e a consequente capacidade de remoção de metais tóxicos de água. Esse é o caso dos resíduos da cultura da canola que, embora já tenham sido avaliados como biossorventes para remoção de corantes industriais (BALARAK et al., 2015; BALARAK e MOSTAFAPOUR, 2016) e metais pesados (FEIZI e JALALI, 2015), não foram utilizados no desenvolvimento ou produção de carvões ativados.

A canola é cultivada em muitos países de diversos climas, isso ocorre devido a diversidade de genótipos que são provenientes do melhoramento genético da colza (NATH et al., 2016). Seu óleo é apreciado devido ao conteúdo rico em lipídios insaturados, por isso, seu cultivo tem sido crescente em muitos países (PIZOLOTTO et al., 2018).

O aumento do cultivo da canola resulta em uma maior quantidade de resíduos agrícolas gerados, os quais, geralmente, são utilizados para suplementar a nutrição animal. O uso desse material como precursor para produção de carvão ativado poderia agregar maior valor a esse resíduo, além de poder resultar em um material com ótimas características de adsorção (BALARAK e MOSTAFAPOUR, 2016).

Uma técnica que pode elevar ainda mais a capacidade de sorção de carvões ativados é a ativação do material, que pode ser química ou física e, em ambos casos, o carvão resultante pode possuir maior capacidade de adsorção frente a um carvão proveniente do mesmo material, mas que não foi ativado (CASTRO et al., 2018).

A ativação física consiste na utilização de materiais oxidantes durante a queima controlada do material precursor, para a qual geralmente são usados o vapor de água, dióxido de carbono (CO_2) e/ou oxigênio (O_2) (TADDA et al., 2016).

A ativação química pode ser realizada com diversos tipos de reagentes químicos, os quais podem ser utilizados na sua fase sólida, quando em contato com o material precursor, ou diluídos em diferentes concentrações, caso em que o contato pode ocorrer antes ou depois da pirolisação (BERGNA et al., 2018).

Diante disso e levando em consideração a contaminação atual de muitos cursos hídricos, é importante ressaltar que o crescimento populacional gera uma demanda inelástica por alimentos e uma produção crescente de resíduos agrícolas e agroindustriais em decorrência, há uma descarga de efluentes cada vez maior, ampliando com isso as consequências da presença dos metais tóxicos nos organismos vivos. Nesse sentido, este estudo objetivou desenvolver novos materiais adsorventes provenientes de resíduos de grãos de canola modificados quimicamente e fisicamente, agregando valor a esses resíduos e colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental destes sistemas produtivos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os grãos o genótipo Hyola 411, que deram origem aos adsorventes provenientes da cultura da canola (*Brassica napus* L.), foram cedidos pela Universidade Estadual de Maringá –

UEM (Maringá - PR) e transportados para o Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon – PR.

Os grãos de canola foram triturados e secos em estufa por 36 h e submetidos a extração de óleo por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C_6H_{14} , Nuclear) (IUPAC, 1985). Em seguida, foram novamente secos a 60 °C durante 48 h e peneirados em malhas de 14 e 65 mesh visando à padronização das partículas entre 212 a 1400 μm e à obtenção do material *in natura*.

Para as modificações químicas, a torta de canola *in natura* foi submetida a imersão em soluções ativadoras de NaOH, H_3PO_4 e $ZnCl_2$ com concentração de 1,0 mol L^{-1} na proporção de 1:10 (m v^{-1}) (7 g de adsorvente para 70 ml de solução), com agitação constante a 150 rpm por 6 h a 60 °C. Em seguida, os adsorventes modificados foram lavados com água ultrapura até atingirem pH neutro (retirando o excesso da solução modificante) e foram secos a 60 °C até peso constante.

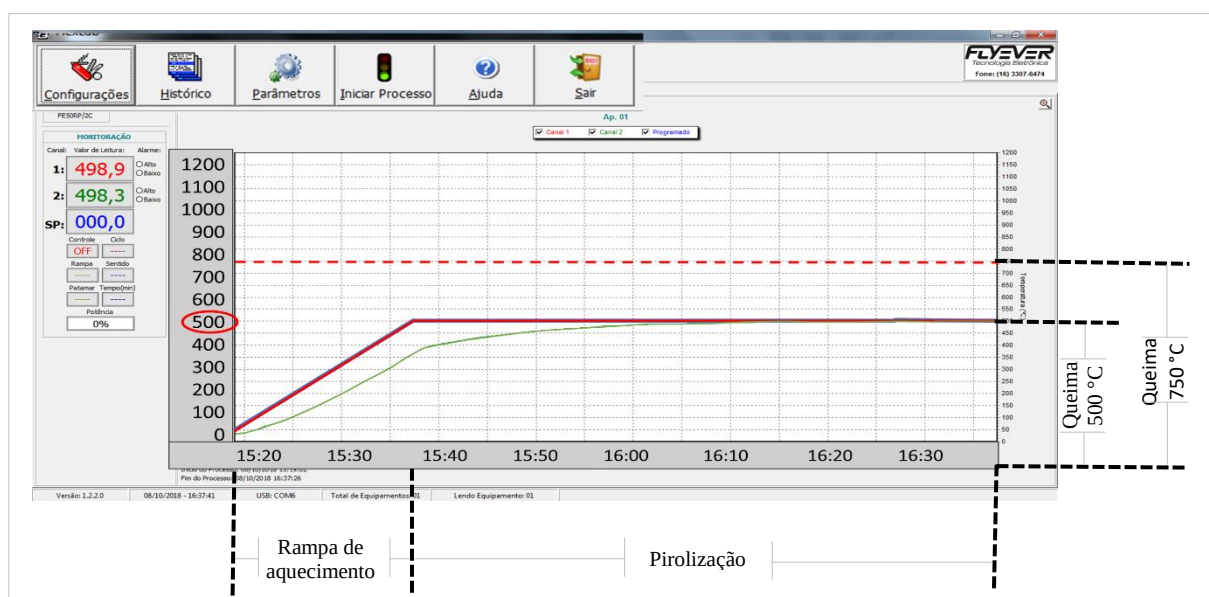


Figura 1 – Representação da rampa e queima utilizada para produzir carvões ativados.

Após a ativação, os adsorventes foram submetidos a pirólise pelo período de uma hora. Conforme especificado na Tabela 1, em algumas queimas foi realizada a ativação física (oxidação na presença de CO_2 e ausência de oxigênio). Para realizar a pirólise, foi utilizado um forno tubular (Fortelab FT 1200 1Z) e para acomodar as material dentro desse forno foram confeccionadas formas de aço inox com paredes 3 mm de espessura. Para atingir a temperatura requerida foi delineada uma rampa de aquecimento do forno com elevação de temperatura constante (25 °C min^{-1}). A rampa de queima utilizada para o processo está representada na Figura 1.

Ao todo, foram produzidos nove materiais adsorventes, os quais seguem descritos na Tabela 1, a seguir, conforme foram produzidos, com seus respectivos códigos.

Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.

Código	Material	Descrição de preparo
C. <i>in natura</i>	Canola <i>in natura</i>	Torta de canola após extração do óleo e padronização da granulometria
Biochar	Carvão de Canola 750 °C	Torta de canola pirolisada com ativação térmica por 1 hora na presença de nitrogênio (N ₂) (Biochar)
C.C. CO ₂	Carvão de Canola 750 °C + CO ₂	Esse carvão foi pirolisado durante o aquecimento da rampa com N ₂ seguido de uma hora de queima na presença de CO ₂
C.C. NaOH	Carvão de Canola NaOH	Torta de canola pré ativada com NaOH (1 mol L ⁻¹) seguida de queima a 750 °C na presença de N ₂
C.C. ZnCl ₂	Carvão de Canola ZnCl ₂	Torta de canola pré ativada com ZnCl ₂ (1 mol L ⁻¹) seguida de queima a 750 °C na presença de N ₂
C.C. H ₃ PO ₄	Carvão de Canola H ₃ PO ₄	Torta de canola pré ativada com H ₃ PO ₄ (1 mol L ⁻¹) seguida de queima a 750 °C na presença de N ₂
C.C. NaOH + CO ₂	Carvão de Canola NaOH + CO ₂	Torta de canola submetida a queima a 500 °C na presença de N ₂ ; ativação química do material resultante com NaOH (1 mol L ⁻¹) e posterior pirolisação a 750 °C (rampa de aquecimento com N ₂ e 1 hora de queima com CO ₂)
C.C. NaOH + CO ₂	Carvão de Canola ZnCl ₂ + CO ₂	Torta de canola submetida a queima a 500 °C na presença de N ₂ ; ativação química do material resultante com ZnCl ₂ (1 mol L ⁻¹) e posterior pirolisação a 750 °C (rampa de aquecimento com N ₂ e 1 hora de queima com CO ₂)
C.C. H ₃ PO ₄ + CO ₂	Carvão de Canola H ₃ PO ₄ + CO ₂	Torta de canola submetida a queima a 500 °C na presença de N ₂ ; ativação química do material resultante com H ₃ PO ₄ (1 mol L ⁻¹) e posterior pirolisação a 750 °C (rampa de aquecimento com N ₂ e 1 hora de queima com CO ₂)

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Os elementos químicos (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) com curvas padrões certificadas para todos os metais (GBC 932 AA) (WELZ e SPERLING, 2008). Após a digestão nitroperclórica, o teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com Malavolta et al. (1997).

As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), área superficial específica (ASE) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) na cidade de Londrina, Paraná. A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva.

Determinou-se os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes também por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrômetro FTIR-8300 Fourier Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer) (FTIR), na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, na qual os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram pesados 0,5 g de cada material produzido e adicionadas 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) a 0,5 mol L⁻¹ com valores de potencial hidrogeniônico (pH) entre 2,00 e 13,00 (pH ajustados com HCl e NaOH - 0,10 mol L⁻¹), totalizando 12 amostras por adsorvente. Após 4 h de agitação (200 rpm), foram obtidos os valores finais de pH. Foi então determinada a variação de pH (ΔpH) ocorrida durante o processo (pH final – pH inicial). Ao plotar os dados, o pH_{PCZ} correspondeu ao valor no qual a variável dependente (ΔpH) ultrapassa a variável independente, quando ela é igual a zero – metodologia adaptada (MIMURA et al., 2010).

Os estudos de estabilidade térmica dos adsorventes (termogravimetria e termogravimetria derivada TG/DTG) foram realizados na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo. A estabilidade térmica dos adsorventes com o aumento da temperatura foi determinada em um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), no qual as amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com vazão de 20 ml min⁻¹, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) campus Toledo.

A área superficial específica (ASE), o volume e o tamanho de poros dos materiais adsorventes foram determinados utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500,00 mg dos materiais foram aquecidos a 200 °C, sob vácuo, por aproximadamente 4 h, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e o volume de poros foram calculados pelo padrão Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o tamanho de poros foram obtidos pelo método Barrett – Joyner – Halenda (BJH), descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria

Modelos BET e BJH		
BET (Barret e Joyner de Alenda, 1951, adaptado).	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} \right] - 1} = \frac{c - 1}{vmC} + \left(\frac{p_0}{p} \right) + \left(\frac{1}{vmC} \right)$	<i>p</i> e <i>p</i> ₀ 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>vm</i> 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> ₁ é o volume molar do líquido, <i>R</i> é a constante universal do gases, <i>T</i> é a temperatura (77K), <i>rm</i> é o raio do menisco, e <i>p</i> / <i>p</i> ₀ é a pressão relativa
BJH (Brunauer, Emmet e Teller, 1938, adaptado).	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_1}{RT} + \frac{1}{rm}$	

2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais

Para verificação das condições da dose de adsorvente e pH ideais para a adsorção foi usado o delineamento central composto rotacional (DCCR). Optou-se por utilizar cinco doses de adsorvente e de pH com 4 repetições no valor central – 750,00 mg L⁻¹ com pH 5,00

(CONRADI Jr et al., 2019). Utilizou-se volumes fixos de solução monoelementar (50 ml), contendo pH ajustado com soluções 0,10 molar de HCl ou NaOH, contaminados com 10,00 mg L⁻¹ de Cd²⁺ e Pb²⁺ proveniente de soluções monoelementares (1000,00 mg L⁻¹). Para o preparo das soluções monoelementares foram utilizados sais de nitrato de cádmio [Cd(NO₃)₂·4H₂O] e nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂].

Os erlenmeyers contendo as soluções contaminadas e os adsorventes foram agitados durante 90 min em banho *dubnoff* (200 rpm à 25 °C). As concentrações finais de Cd²⁺ ou Pb²⁺ foram determinados por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama). A partir da concentração final de Cd²⁺ e Pb²⁺ foram construídos gráficos de superfície de reposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual: Q_{ads} é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente (mg g⁻¹), m é a massa dos adsorventes (g), C_0 corresponde à concentração inicial dos íon na solução (mg L⁻¹), C_f é a concentração do íon em solução (mg L⁻¹) e V é o volume de solução utilizado (L).

2.4 Equilíbrio de adsorção

A partir dos resultados obtidos nos testes em que se avaliou a influência da concentração inicial, isotermas de adsorção foram construídas e avaliadas por meio da aplicação dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e Dubnin-Radushkevich, respectivamente apresentados de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos de equilíbrio de adsorção		
Langmuir (Langmuir 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	C_e ou C_{eq} : concentração no equilíbrio, Q_e ou Q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K_L ou $q_m b$ e C_m : refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C_m ou q_m : capacidade máxima de adsorção, K_L ou $q_m b$: forças de interação adsorvente-adsorvente.
Freundlich (Freundlich 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	C_{eq} : concentração no equilíbrio, q_{eq} : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_f e n : parâmetros de Freundlich.
Dubinin-Radushkevich (Dubinin e Radushkevich 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right)$	Q_{eq} : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g ⁻¹), Q_d : capacidade de adsorção (mol L ⁻¹), B : coeficiente relacionado à energia de sorção (mol ² J ⁻²), ' ϵ ': potencial de Polanyi, R : constante universal dos gases (KJ mol ⁻¹ K ⁻¹), T : temperatura (K), C_{eq} : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L ⁻¹).
Sips (Sips 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}} \right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g ⁻¹), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g ⁻¹), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

2.5 Eficiência de adsorção (%)

Para calcular a eficiência de adsorção, foram levados em consideração os resultados da dose de adsorvente, pH e tempo ideal obtido nos testes anteriores. Desta maneira, foram agitados 200,00 mg de adsorvente (4 g L⁻¹) em 50 mL de solução com 10 diferentes concentrações de solução monoelementar de Cd²⁺ e Pb²⁺ (5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160

e 200,00 mg L⁻¹), o experimento foi realizado com pH 5,00, por 40 min, rotação de 200 rpm e 25 °C.

As soluções resultantes foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A Q_{ads} foi calculada conforme Equação 2:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

na qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_f é a concentração final do íon (mg L⁻¹) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L⁻¹).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

3.1.1 Caracterização química

A caracterização dos elementos químicos totais presentes no adsorvente se encontra na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização dos elementos químicos totais nos adsorventes provenientes de resíduos de canola

Adsorvente	K	P	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	Concentrações em ----- g kg ⁻¹ -----				Concentrações em ----- mg kg ⁻¹ -----						
C. <i>in natura</i>	15,50	1,80	6,60	5,60	16,00	91,00	85,00	243,00	< LQ	21,00	< LQ
Biochar	14,00	7,70	13,30	15,90	30,00	311,00	234,00	897,00	< LQ	11,00	< LQ
C.C. CO ₂	16,10	9,60	15,90	18,30	30,00	750,00	282,00	1043,00	< LQ	26,00	< LQ
C.C. NaOH	1,20	3,50	22,60	12,45	23,00	352,00	507,00	1489,00	< LQ	36,00	< LQ
C.C. ZnCl ₂	0,70	6,80	5,40	4,10	8,00	79500,00	146,00	1501,00	< LQ	24,00	< LQ
C.C. H ₃ PO ₄	2,70	11,20	3,10	1,90	60,00	1900,00	61,00	852,00	< LQ	27,00	< LQ
C.C. NaOH + CO ₂	8,80	6,70	17,50	12,50	30,00	360,00	259,00	711,00	< LQ	39,00	< LQ
C.C. ZnCl ₂ + CO ₂	15,40	7,50	14,60	10,90	26,00	65000,00	236,00	1504,00	< LQ	26,00	< LQ
C.C. H ₃ PO ₄ + CO ₂	7,40	10,40	10,50	8,00	34,00	425,00	153,00	567,00	< LQ	14,00	< LQ
% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao C. <i>in natura</i>											
Biochar	-9,70	327,80	101,50	183,00	87,50	241,80	175,30	269,10	< LQ	-47,60	< LQ
C.C. CO ₂	3,90	433,30	140,90	226,80	87,50	724,20	231,80	329,20	< LQ	23,80	< LQ
C.C. NaOH	-92,30	94,40	242,40	122,30	43,80	286,80	496,50	512,80	< LQ	71,40	< LQ
C.C. ZnCl ₂	-95,50	277,80	-18,20	-26,80	-50,00	87262,60	71,80	517,70	< LQ	14,30	< LQ
C.C. H ₃ PO ₄	-82,60	522,20	-53,00	-66,10	275,00	1987,90	-28,20	250,60	< LQ	28,60	< LQ
C.C. NaOH + CO ₂	-43,20	272,20	165,20	123,20	87,50	295,60	204,70	192,60	< LQ	85,70	< LQ
C.C. ZnCl ₂ + CO ₂	-0,60	316,70	121,20	94,60	62,50	71328,60	177,60	518,90	< LQ	23,80	< LQ
C.C. H ₃ PO ₄ + CO ₂	-52,30	477,80	59,10	42,90	112,50	367,00	80,00	133,30	< LQ	-33,30	< LQ

LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg⁻¹); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

De forma geral, observa-se que os teores de K foram reduzidos após a ativação química e a pirolisação do material precursor. Tal redução também foi observada em cascas de mandioca após ativação com H₂O₂, H₂SO₄ e NaOH (SCHWANTES et al., 2016), o próprio contato entre precursor e ativador resulta na extração do elemento. Durante a pirolisação a volatilização de K ocorre predominantemente em temperaturas inferiores a 600 °C (WANG et al., 2017).

A redução de um elemento presente no material precursor também pode ocorrer por meio das perdas de massa durante a queima. A pirolisação provoca uma série de reações no material precursor, ocorrendo, por exemplo, mais de 50% de perda de carbono durante a

conversão térmica da biomassa em Biochar (ZHAO et al., 2014), e a redução de massa é gradativa, primeiro é perdida a humidade, em seguida os componentes de celulose e hemicelulose e por último componentes lignocelulósicos (BEDANE et al., 2018).

Os teores de P, Zn e Fe, quando comparados ao material *in natura*, apresentaram teores mais elevados para todos os carvões ativados produzidos. Já os teores de Ca, Mg, Cu e Mn, foram reduzidos em relação ao material *in natura* para quase todos os carvões produzidos. Isso ocorre, pois alguns elementos tendem a se concentrar no carvão após a pirólise e esse maior teor de alguns elementos no carvão ativado está relacionado principalmente ao seu ponto de ebulição, que é extremamente elevado; dessa forma, perde-se uma grande quantidade de material orgânico, mas são mantidos alguns elementos, concentrando-os.

Quanto aos metais tóxicos, teores de Cd^{2+} e Cr não foram observados e teores de Pb^{2+} no material *in natura* foram concentrados nos carvões ativados, exceto para Biochar e C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$. O Pb^{2+} , assim como outros elementos, o Pb possui ponto de ebulição extremamente elevado (1717°C), o que justifica a concentração desse metal em quase todos carvões ativados produzidos (CALABRIA et al., 2015).

Os carvões produzidos com ativação química por ZnCl_2 (C.C. ZnCl_2 e C.C. $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$) apresentaram grande quantidade de Zn em sua composição química final, de mesma forma, os carvões produzidos com ativação química por H_3PO_4 apresentaram maior quantidade de P na sua composição final frente aos outros materiais adsorventes.

A maior concentração de elementos presentes do reagente ativador no carvão ativado, tais como Zn para C.C. ZnCl_2 e C.C. $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$, e P para C.C. H_3PO_4 e C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$ ocorre comumente. Para Mopoung et al. (2015), é esperado que o material precursor seja modificado e possua características do reagente químico ativador, já que em seus estudos, esses autores produziram carvão ativado provenientes de sementes de tamarindo ativados com KOH. A avaliação química do material demonstrou grande quantidade de K e O no carvão ativado produzido.

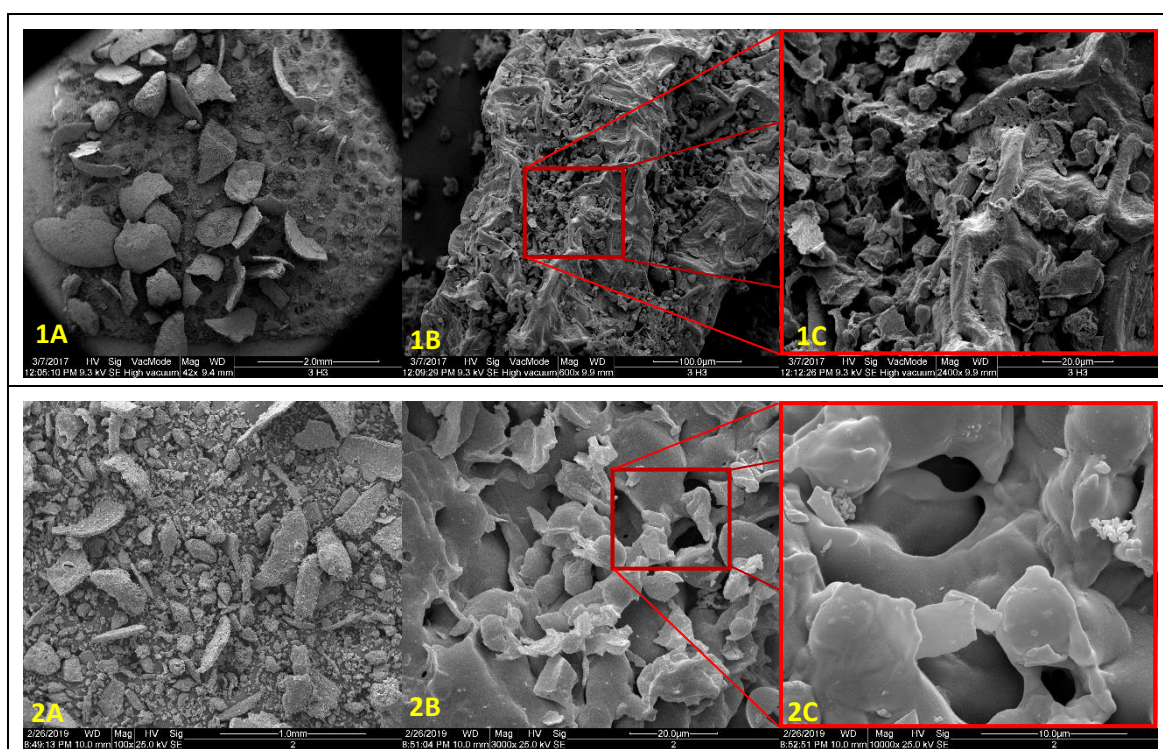
3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

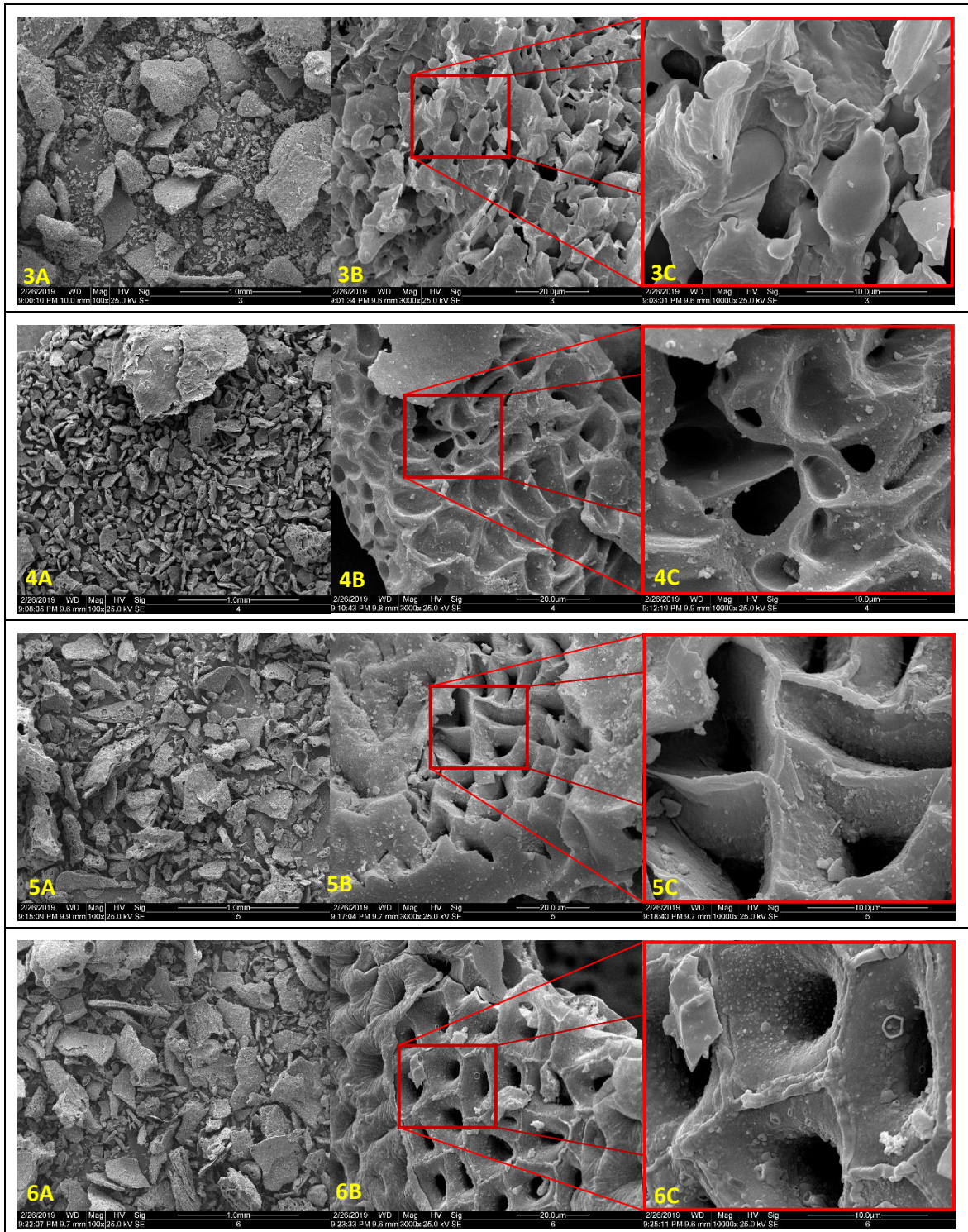
Na Figura 2 estão demonstradas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para a C. *in natura*, e para os carvões ativados produzidos (aproximação de 100, 3000 e 10000 vezes). O material *in natura* apresentou aspecto irregular, sem a presença de poros (1 A-C), o que o diferencia do aspecto apresentado por todos carvões ativados, infere-se disso que as ativações promoveram modificações no material precursor, mudando sua estrutura. De fato, a carbonização e a impregnação com reagentes químicos aceleram e elevam a degradação térmica

e a volatilização de componentes orgânicos do material precursor, desenvolvendo novos poros, elevando assim, a área de superfície do carvão ativado (YORGUN e YILDIZ, 2015).

A ativação térmica (Biochar), e ativação física (C.C. CO₂), modificaram a superfície do material precursor, elevando a área superficial 3,38 e 1,89 vezes, e apresentando volume de poros 3,94 e 1,99 vezes menor respectivamente (Tabela 6). De maneira geral, a área superficial dos carvões ativados foi mais elevada para carvões que apresentaram menor volume de poros. Resultados como esse são comuns na literatura, visto que quase sempre essas variáveis se apresentam inversamente proporcionais (NISHI e INAGAKI, 2016).

Todos os carvões ativados com presença de CO₂ se demonstraram visualmente muito semelhantes uns aos outros, com aspecto bastante degradado (Figura 2), mas isso não resultou em maior área superficial (Biochar > C.C. CO₂; C.C. NaOH > C.C. NaOH + CO₂; C.C. ZnCl₂ > C.C. ZnCl₂ + CO₂; C.C. H₃PO₄ > C.C. H₃PO₄ + CO₂) (Tabela 6). Diante disso, é possível inferir que o CO₂ elevou o tamanho dos poros e por isso a área superficial diminuiu em relação as ativações químicas sem CO₂. Isso ocorre, pois, adição de CO₂ torna os poros mais abertos (ALFATAH et al., 2015).





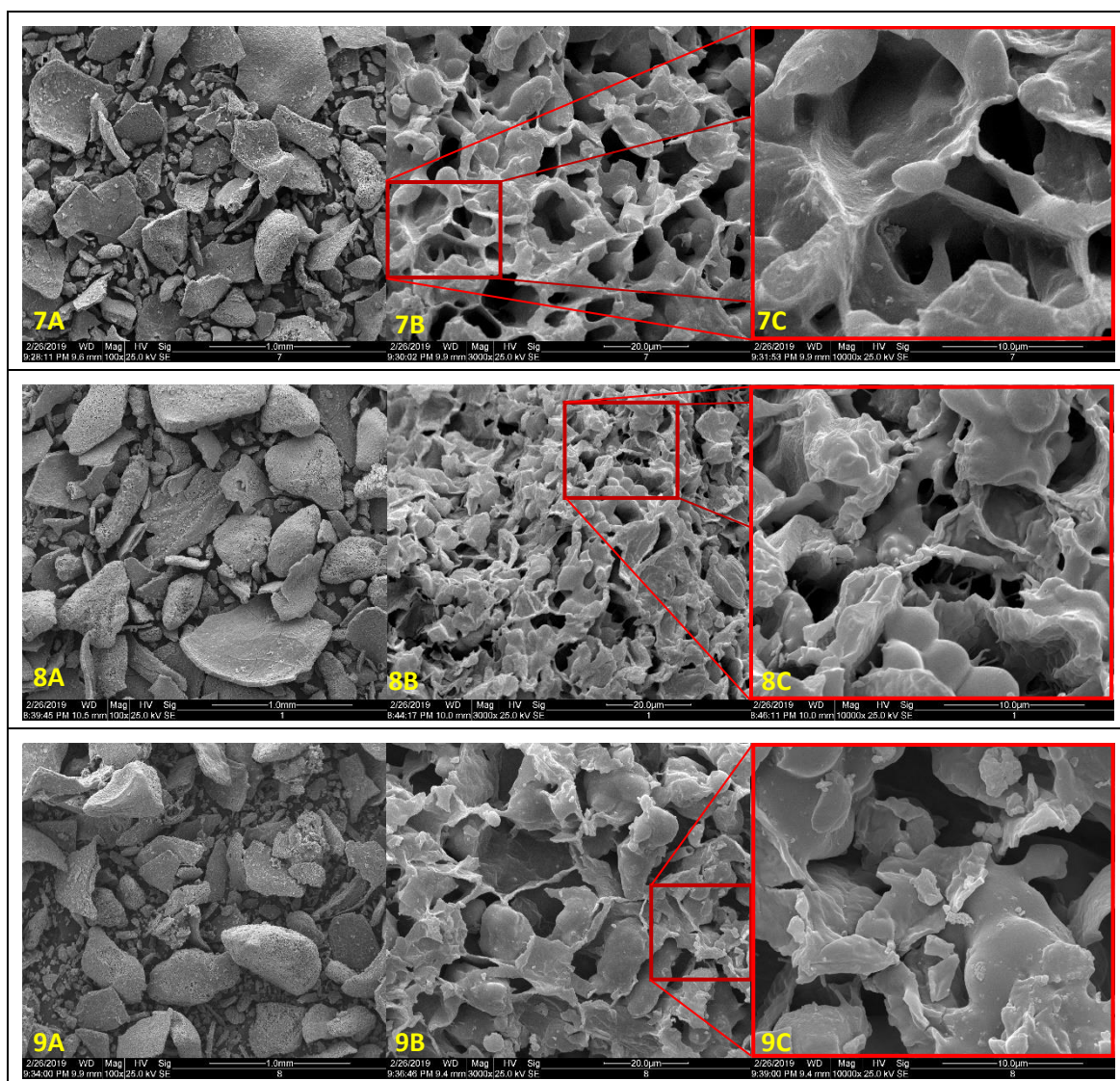


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para: C. *in natura* - ampliação de 2,4, 42 e 600 vezes – 1A, 1B e 1C; Biochar – 2A, 2B e 2C; C.C. CO₂ – 3A, 3B e 3C; C.C. NaOH – 4A, 4B e 4C; C.C. ZnCl₂ – 5A, 5B e 5C; C.C. H₃PO₄ 6A, 6B e 6C; C.C. NaOH + CO₂ – 7A, 7B e 7C; C.C. ZnCl₂ + CO₂ 8A, 8B e 8C; C.C. H₃PO₄ + CO₂ – 9A, 9B e 9C, com ampliação de 3, 10 e 100 vezes respectivamente.

3.1.3 Porosimetria dos adsorventes (BET e BJH)

Na Tabela 5, é possível verificar a área superficial, o volume médio dos poros e o diâmetro médio dos poros dos adsorventes, bem como a porcentagem de aumento ou diminuição em relação ao material *in natura*. As isotermas de adsorção e dessorção (BET), por meio das quais é possível determinar a área superficial específica, bem como volume e diâmetro de poro estão representadas na Figura 3.

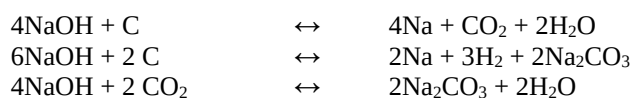
Observa-se na Tabela 5 que todos os carvões ativados, exceto C.C. H₃PO₄ + CO₂, resultaram em maior área superficial, maior volume de poros e menor diâmetro de poros que o material *in natura*. O aumento da área da superfície pode ser atribuído à liberação de componentes voláteis após o tratamento térmico (Le VAN e LUONG, 2014).

Tabela 5 – Área superficial, volume e diâmetro de poros dos adsorventes provenientes do resíduo da canola

Parâmetros	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (nm)
<i>C. in natura</i>	0,194	0,001	8,487
Biochar	0,657	0,003	3,953
C.C. CO ₂	0,367	0,001	2,856
C.C. NaOH	104,700	0,152	1,698
C.C. ZnCl ₂	333,800	0,016	1,698
C.C. H ₃ PO ₄	0,784	0,001	1,731
C.C. NaOH + CO ₂	44,200	0,005	1,546
C.C. ZnCl ₂ + CO ₂	1,386	0,002	2,181
C.C. H ₃ PO ₄ + CO ₂	0,168	0,0005	55,770
% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao <i>C. in natura</i>			
Biochar	338,87	394,57	-53,41
C.C. CO ₂	189,12	199,74	-66,34
C.C. NaOH	53969,07	20132,46	-79,99
C.C. ZnCl ₂	172061,86	2192,05	-79,98
C.C. H ₃ PO ₄	404,18	190,73	-79,60
C.C. NaOH + CO ₂	22783,52	657,22	-81,78
C.C. ZnCl ₂ + CO ₂	714,43	216,56	-74,30
C.C. H ₃ PO ₄ + CO ₂	-13,40	-43,92	657,13

Isso ocorre devido ao fato de que a carbonização do material impregnado com reagentes químicos acelera e eleva a degradação térmica e o processo de volatilização, elevando o desenvolvimento de poros e a área de superfície do carvão ativado (YORGUN e YILDIZ, 2015), pois contato entre o precursor e o reagente químico degrada e/ou o modifica esse material. Na ativação com NaOH, por exemplo, a presença de íons hidroxila fortemente nucleofílicos induz à fragmentação e à solubilização da lignina e da hemicelulose, isso ocorre por serem mais amorfas e menos polimerizadas do que o componente celulósico (JOHNSON et al., 1999).

Quando o CO₂ é adicionado ao material ativado com NaOH, ocorrem várias reações que são responsáveis por formar novos poros e tornar os poros mais abertos, as reações que ocorrem durante esse processo estão descritas a seguir (ALFATAH et al., 2015):



O ZnCl₂ também é um reagente que promove modificações na superfície do adsorvente, nesse caso, a degradação de lignina e celulose é catalisada por prótons, o cloreto de zinco, em altas concentrações dá a acidez de Brønsted - Lowry à solução, dissolvendo a celulose (isso ocorre durante a ativação e a queima). Dentre as alterações, estão o inchaço da partícula, a menor resistência mecânica e presença de alcatrão na superfície. No interior das partículas, o ZnCl₂ desidrata a celulose, hemicelulose e lignina durante o tratamento térmico. A desidratação (que é forte) é possível porque o produto químico é um líquido à temperatura do processo, facilitando a ligação ao precursor e sendo termicamente degradado. O precursor transfere água para o reagente, formando um composto hidratado que então perde água com a elevação da temperatura (JOHNSON et al., 1999).

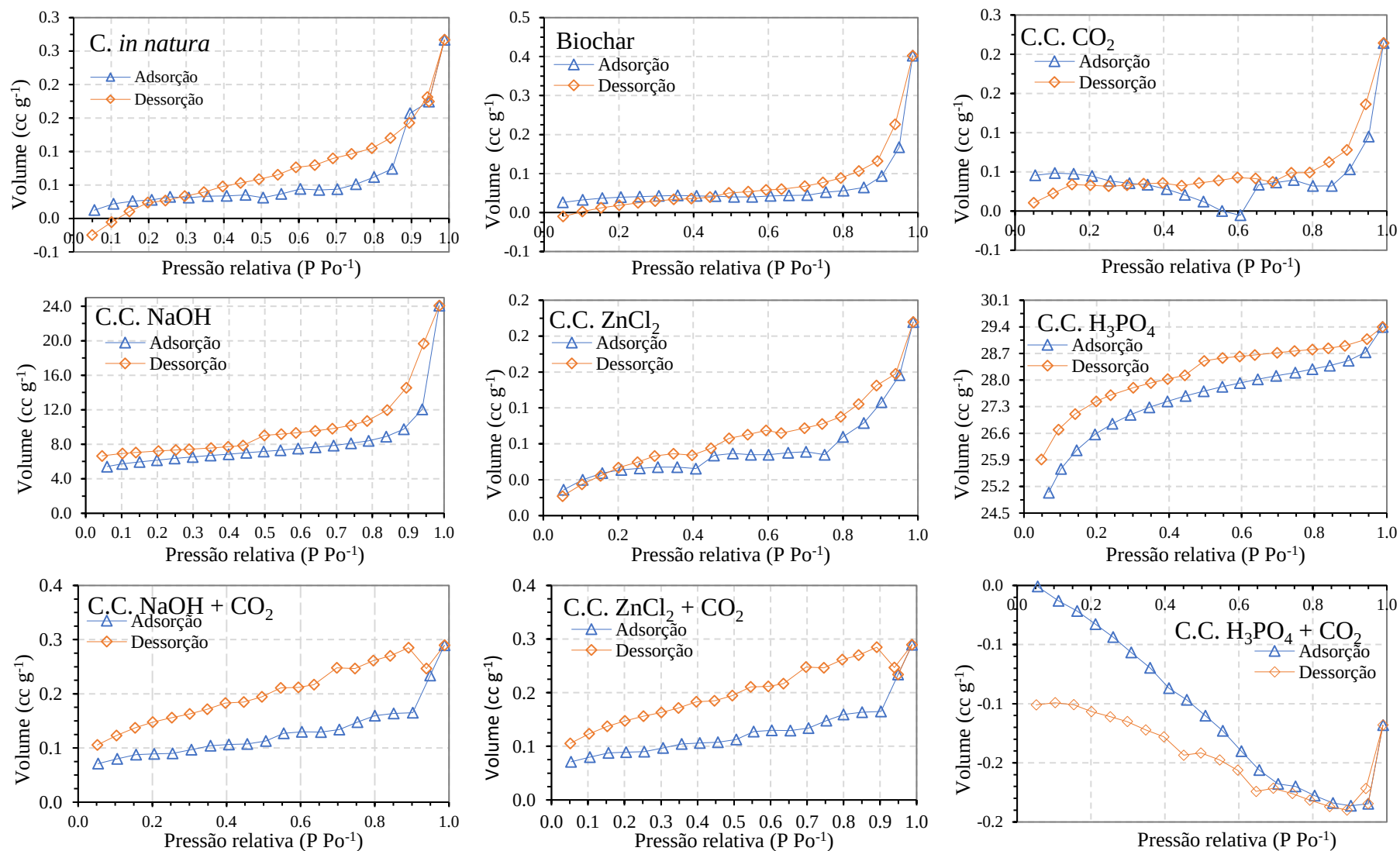


Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para os adsorventes provenientes do resíduo da canola

Já o ácido fosfórico, promove a despolimerização, a desidratação e a redistribuição de biopolímeros constituintes, favorecendo também a conversão de compostos alifáticos em compostos aromáticos (YORGUN e YILDIZ, 2015). Seu uso no processo de ativação química resulta em superfícies lisas com estrutura superficial organizada, na forma de “carbono cristalino” caracterizados pela macroporosidade. Esses poros mais aprimorados e bem formados facilitaram a adsorção de moléculas grandes (ILOMUANYA et al., 2017).

De fato, foi possível observar que os carvões ativados com H_3PO_4 demonstraram maior diâmetro de poros e menor área superficial quando comparados aos carvões ativados com NaOH e ZnCl_2 . Além disso, de acordo com a microscopia eletrônica de varredura (Figura 2), esses carvões demonstraram porosidade melhor definida, assemelhando-se a um material cristalino, de estrutura tubular organizada (ILOMUANYA et al., 2017).

Em altas concentrações, a morfologia celular original do precursor é perdida porque uma grande parte da estrutura celulósica foi degradada e extraída do interior para o exterior da partícula. A reorganização intensiva modifica as características iniciais do precursor e isso modifica a estrutura mesoporosa e macroporosa (JOHNSON et al., 1999).

Quando C.C. NaOH e C.C. ZnCl_2 são comparados com C.C. H_3PO_4 , e, C.C. $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ e C.C. $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$ são comparados com C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$, às ativações com H_3PO_4 resultaram em menores áreas superficiais, menor volume de poros, e maior diâmetro. Isso ocorre devido ao fato de que a ativação com H_3PO_4 (C.C. H_3PO_4) diminui substancialmente a perda de carbono durante a pirólise do material, elevando o rendimento do carvão ativado e a sua estabilização. Na produção de C.C. H_3PO_4 , uma maior estabilização pode estar relacionada à formação de uma camada física protetora ao entorno do carvão (formação de metafosfato C-O- PO_3), que impede o contato do C com O_2 evitando a formação de CO_2 e CO durante a pirolisação (ZHAO et al., 2014; ZHAO et al., 2017).

No caso do C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$, o uso do CO_2 pode ter quebrado a barreira protetora (formação de metafosfato C-O- PO_3), possibilitando maior degradação, o que pode ter favorecido a presença de uma maior quantidade de macroporos, explicando o fato das ativações com H_3PO_4 resultarem em menor área superficial, pois o maior diâmetro dos poros pode diminuir potencialmente a área da superfície (MISTAR et al., 2018).

Esse comportamento também pode ser observado para o Biochar que, embora tenha atingido maior área superficial que o C. *in natura*, apresentou superfície predominantemente mesoporosa (IUPAC). Outros autores também observaram uma tendência de formação de

mesoporos e macroporos quando o CO₂ é utilizado durante a pirolisação (LATIFF et al., 2016; PALLARÉS et al., 2018).

No presente estudo, ambos carvões ativados com NaOH são predominantemente microporosos, esses resultados se assemelham aos encontrados por Le Van e Luong (2014), que produziram carvões ativados a partir de cascas de arroz ativadas com NaOH em quatro diferentes temperaturas e observaram que todos os carvões ativados tinham uma quantidade apreciável de microporos.

É possível verificar também que as modificações com NaOH, ZnCl₂ e H₃PO₄ atingiram maior área superficial quando comparadas aos carvões com essas ativações e adição de CO₂. O carvão ativado apenas com temperatura e CO₂ também demonstrou menor área superficial que o Biochar (que não possui adição de CO₂). A adição de CO₂ com presença do reagente químico promove várias reações que são responsáveis por formar novos poros e tornar os poros mais abertos (maiores), podendo assim diminuir a área superficial (ALFATAH et al., 2015).

3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 4 e a Tabela 6, adiante, fornecem uma descrição detalhada das frequências espectrais da canola *in natura* e dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola (MOVASAGHI et al., 2008).

De forma geral na canola *in natura*, foram encontrados grupamentos funcionais semelhantes aos encontrados por Dhabhai et al. (2013b), que também avaliaram resíduos de canola *in natura* como adsorvente. Os autores também observaram alongamento -CH (banda 2926 e 2854), que são explicados pela presença de carboidratos que possuem -CH em sua composição (DHABHAI et al., 2018), e bandas largas entre 3300-3450 cm⁻¹, atribuídas ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a), indicando a presença de proteínas (STUART, 2007). Esse fato era esperado, pois a torta de canola é considerada uma fonte proteica, devido ao elevado teor de proteína bruta em sua composição (XIN e YU, 2013).

No presente estudo, é possível observar a formação de bandas suaves na região < 500 cm⁻¹ nos carvões ativados e desaparecimento de bandas fortes e intensas existente na região entre 1750 e 1250 cm⁻¹. Angın e Şensöz (2014), ao compararem a torta da colza com biocarvões produzidos a partir desse material, relataram que as bandas na região entre 1250 - 1800 cm⁻¹ (alcanos e aromáticos) desapareceram completamente devido à pirólise.

Além disso, para os mesmos autores, bandas entre 600 e 900 cm⁻¹ correspondem a vibrações de alongamento C-H, que indicam a presença de hidrogênio aromático adjacente na amostra de biocarvão (Biochar), que não apareceram nas amostras de biomassa da colza

(ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Esse comportamento também foi observado no presente estudo quando da comparação dos carvões provenientes de resíduos de semente de canola ao material *in natura*. Tais semelhanças podem estar ligadas ao fato de a colza ser a precursora da canola (NATH et al., 2016).

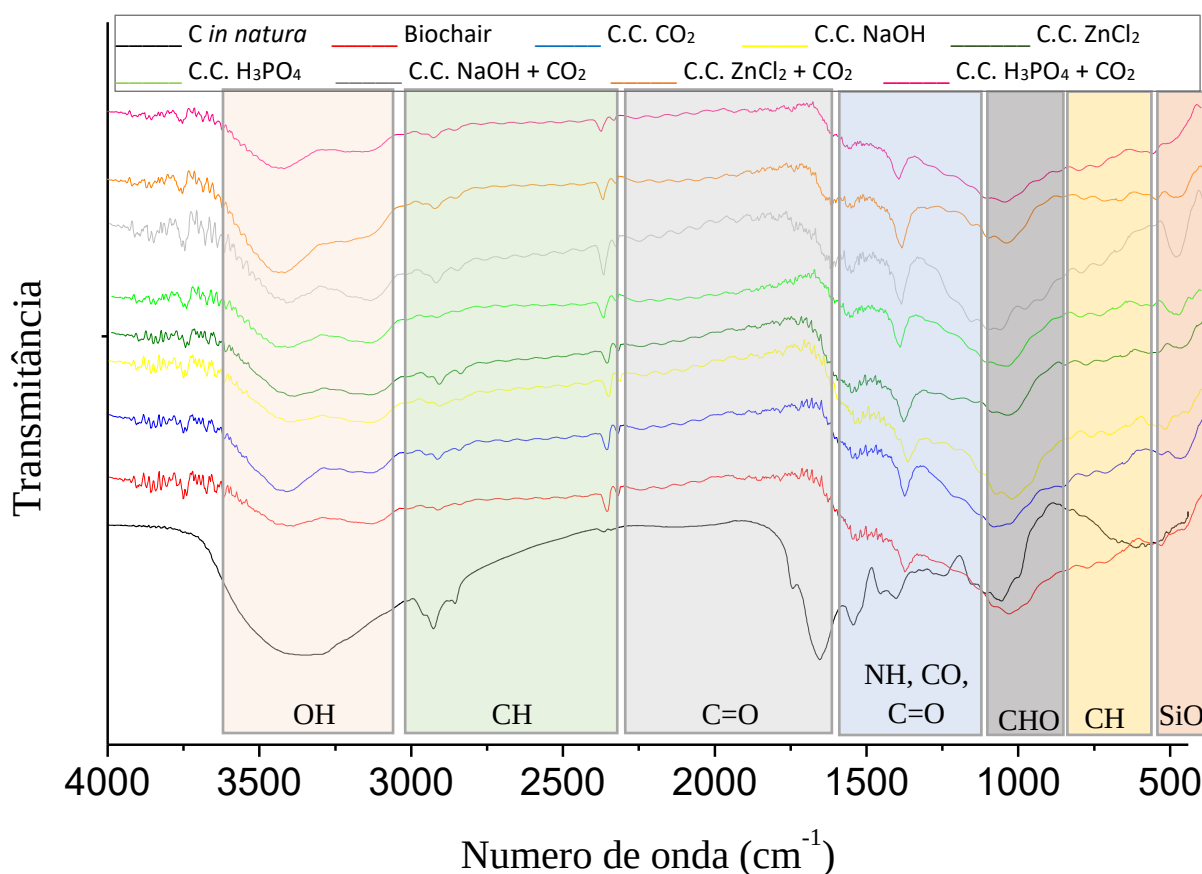


Figura 4 – Espectros de Infravermelho para os adsorventes provenientes de resíduos de canola

Outro fator a ser observado, é que algumas bandas criadas nos carvões, embora não estivessem presentes no material *in natura* ainda indicavam a presença de compostos que estavam presentes inicialmente no material *in natura*, por exemplo: bandas 1394 e 1054 na canola *in natura*, e 1385 e 779 nos carvões ativados, inferindo presença de óleos e ceras em ambos materiais. A banda forte e larga que permitiu inferir presença de proteína no material *in natura* desapareceu completamente nos carvões (banda = 3305), mas nestes, as proteínas foram evidenciadas nos carvões, banda em 1385 (STUART, 2007).

Os grupos funcionais são modificados não só pela temperatura, mas também pelo reagente ativador utilizado na ativação. A presença de grupos funcionais ácidos na superfície do carvão ativado são desejáveis para a adsorção de poluentes. Acredita-se que, no caso da ativação com ZnCl_2 os grupos funcionais de superfície estejam relacionados à natureza da

matéria-prima utilizada para produzir o carvão, pois não há evidências de relação direta entre os grupos funcionais com esse reagente ativador (ROCK e ZAINI, 2018).

Tabela 6 - Espectros de FTIR encontrados na canola *in natura* e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola

n° de onda	Possíveis grupos funcionais
3456, 3400, 3305 3140 e 3155	A banda larga encontrada entre 3300-3450 cm^{-1} é atribuída ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a). Indicando a presença de proteínas na torta de canola (STUART, 2007; SHI et al., 2016). Bandas de FTIR encontradas entre 3700 e 3100 cm^{-1} indicam ligações OH (grupo hidroxila) presentes em celulose (HISHIKAWA et al., 2010; SHI et al., 2016; LV et al., 2018).
2925, 2926, 2854, 2373 e 2370	Bandas na faixa de 2360 –2931 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento C-H (DHABHAI et al., 2013b; LV et al., 2018). Indicando a presença de ceras (STUART, 2007)
1771	As bandas com comprimento de onda entre 1830 e 1650 indicam ligações do tipo C=O (ROCHA, 2006), ligado a presença de ésteres (QUEIROZ et al., 2014)
1638, 1569, 1533, 1397 e 1394	As bandas na faixa de 1149 a 1689 cm^{-1} podem estar relacionadas aos alongamentos de N-H, C-O e C=O (NAKAMOTO, 2008). Além disso, as bandas 1638, 1533 e 1394 indicam presença de resina e proteína, e a banda 1394 ainda indica a presença de óleos (STUART, 2007),
1054	As bandas em 1050 – 1100 cm^{-1} são atribuídos a C-H-O que estão presentes nos carboidratos, como celulose e hemicelulose (CHUNDAWAT et al., 2007). Bandas característicos no número de onda de 1054 cm^{-1} indicam a presença de lignina (ADAPA et al., 2010). Podendo ainda estarem associados a presença de óleos (STUART, 2007).
979, 977 e 976	As bandas intensas entre 900 e 1250 cm^{-1} estão relacionadas a C-O-C (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Ambos indicam a presença de óleos (STUART, 2007)
798, 741 e 600	As bandas observadas entre 600 e 900 cm^{-1} correspondem as vibrações de alongamento C-H aromáticos que indicam a presença de hidrogênio aromático (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Uma banda em 898 cm^{-1} é devida ao alongamento anular antissimétrico de celuloses amorfas (DHABHAI et al., 2013a). Dentre essas as bandas abaixo de 750 cm^{-1} indicam presença de óleos (STUART, 2007).
558, 469	469 cm^{-1} está relacionada com as vibrações características dos grupos Si-O (LÍBANO et al., 2012) e Si-O-Si (LV et al., 2018).

3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para verificar os comportamentos da perda de massa dos adsorventes provenientes do resíduo da canola. As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 5.

A análise termogravimétrica foi realizada sob atmosfera de nitrogênio para eliminar possíveis processos de oxidação. Esse processo, decompõe gradativamente as ligações e grupos da superfície dos carvões ativados. A derivada da termogravimetria possibilita a observação desse comportamento em função do tempo (FRONCZAK et al., 2019).

De acordo com a Figura 5, para o material *in natura* e para todos os carvões ativados é possível observar um pico de perda de massa que ocorre entre 57 °C (C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$) e 76 °C (C.C. CO_2), esses eventos estão ligados principalmente à perda de humidade, que é caracterizada pela perda de peso dentro da faixa de temperatura de 25 a 150 °C (HIDAYU e MUDA, 2016; BEDANE et al., 2018).

Essa primeira perda de massa em todos os carvões ativados está relacionada à perda de água e possui relação direta com a higroscopicidade dos carvões ativados, podendo ainda ter relação com a presença de grupos funcionais de oxigênio, nos quais as ligações de hidrogênio ocorrem entre a água e a superfície dos carvões (PEGO et al., 2019).

A canola *in natura* apresentou uma perda de massa acentuada em torno de 330 °C, a perda de massa nessa região (de 150 até 400 °C), pode estar relacionada à presença de componentes celulósicos e hemicelulósicos no material *in natura* (BEDANE et al., 2018). A partir desse ponto, o material se torna rico em teor de carbono com poros rudimentares desenvolvidos dentro da matriz e o fato de a perda de massa nessa região não ter aparecido nos carvões ativados permite inferir que o processo térmico degradou a celulose e a hemicelulose presentes no material precursor (YAN et al., 2019).

Para o Biochar e C.C. CO₂ ocorreu uma depressão na derivada da perda de massa na região de 500 °C, toda perda de massa ocorrida entre 400 a 800 °C pode ser atribuída à decomposição da lignina presente no material degradado, explicando também a perda de massa ocorrida na faixa de 800 °C para C.C. CO₂ (BEDANE et al., 2018).

Para todos os carvões que continham ativações com NaOH, ZnCl₂ e H₃PO₄ não ocorreram picos que não aqueles relacionados à perda de água, o que demonstra a estabilidade desses carvões a altas temperaturas.

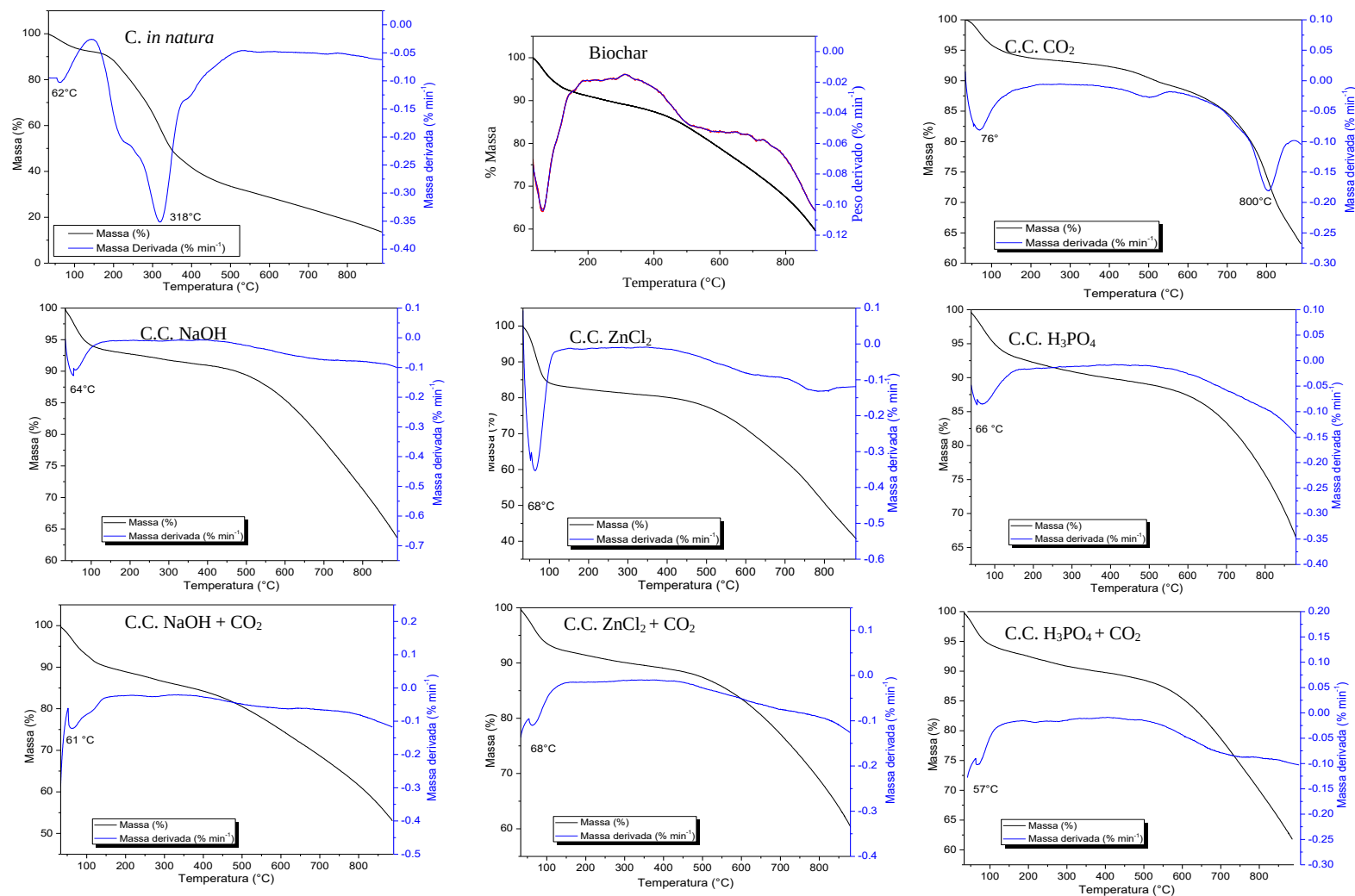


Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os adsorventes provenientes do resíduo da canola

3.1.6 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Valores de pH_{PCZ} mais baixos em relação ao material precursor (pH_{PCZ} C. *in natura* = 6,89) ocorrem pela elevação no conteúdo de grupos de superfície ácida e diminuição no conteúdo de estruturas superficiais básicas (BARROSO-BORGET et al., 2016). Justificando a acidificação do pH_{PCZ} de materiais ativados com H₃PO₄ (C.C. H₃PO₄ = 3,66 e C.C. H₃PO₄ + CO₂ = 6,24) e a alcalinização de carvões ativados com NaOH (C.C. NaOH = 10,14 e C.C. NaOH + CO₂ = 9,84) (ALMEIDA et al., 2017) (Figura 6).

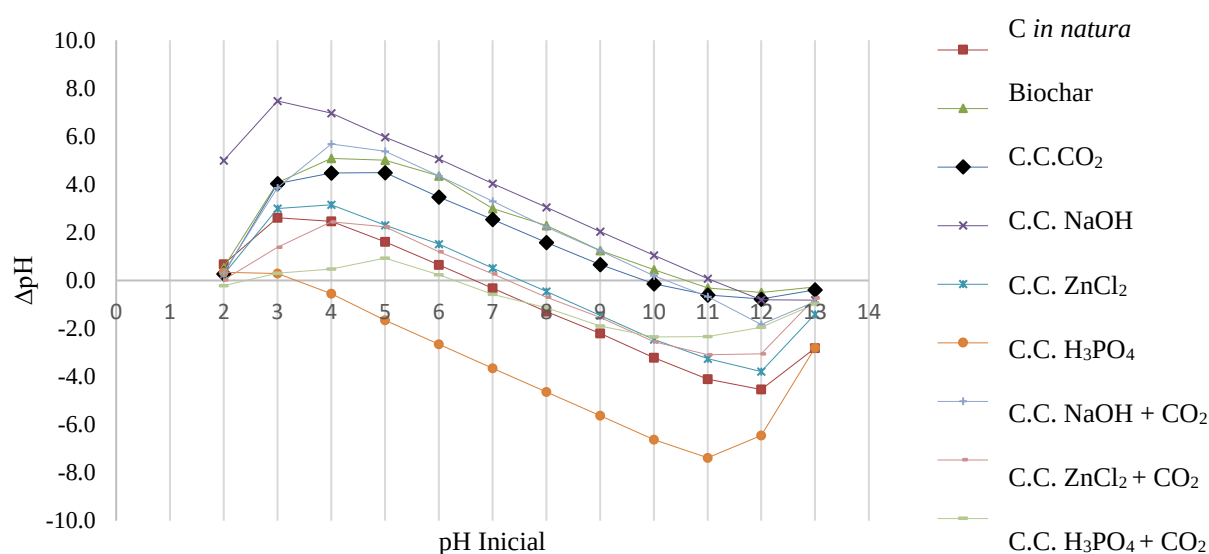


Figura 6 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes provenientes de resíduos de canola

Neste estudo, o pH_{PCZ} para carvões ativados com ZnCl₂ resultaram em valores próximos a neutralidade (7,56 para C.C. ZnCl₂ e 7,34 para C.C. ZnCl₂ + CO₂), valor semelhante foi encontrado nos estudos de Yakub et al. (2013), que explicam que a impregnação de ZnCl₂ melhora a distribuição da carga superficial do carvão ativado, possibilitando a adsorção que abrange maior quantidade de compostos.

Deve-se observar que o pH_{PCZ} tem uma relação direta com a adsorção dos contaminantes que se pretende adsorver, pois quando o pH da solução > pH_{PCZ}, a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo, por exemplo, a adsorção de íons de Cd²⁺ e Pb²⁺. No entanto, se o pH da solução < pH_{PCZ}, a superfície do adsorvente é eletropositiva, e nesse caso, os íons H⁺ competem com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície, resultando na redução da eficiência da adsorção (RIBEIRO et al., 2017).

Dessa forma, em pH 5,00 e considerando unicamente os valores de pH_{PCZ} da Figura 6, C.C. H₃PO₄ tem maior propensão a remoção de cátions (tais como os íons de Cd²⁺ e Pb²⁺), ao passo que todos os outros adsorventes têm maior propensão a sorção de ânions. Todavia, é

importante compreender que este é apenas um dos muitos parâmetros que elucidam o processo sortivo, uma vez que o real mecanismo de sorção é extremamente complexo, não sendo explicado por uma única caracterização, tal qual pH_{PCZ} .

3.2 Análise multivariável da influência das doses de adsorventes e efeito do pH

Com finalidade de verificar a influência da dose de adsorvente e do efeito do pH da solução contaminada na taxa de adsorção de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} pelos adsorventes provenientes de resíduos de canola, os resultados foram submetidos a análise multivariável por meio do delineamento central composto rotacional (DCCR) com quadruplicata no ponto central.

De acordo com a Tabela 7 e com os gráficos de superfície de resposta (Figura 7), nota-se que ocorreu diferença significativa ao nível de 5% de significância para a variável dose de adsorvente para todos os adsorventes na remoção Cd^{2+} estudados (linear e quadrático). No entanto, o pH não influenciou a adsorção de Cd^{2+} para nenhum adsorvente.

Tabela 7 – Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola

FV	GL	Cd^{2+}								
		<i>C. in natura</i>	Biochar	C.C. CO_2	C.C. NaOH	C.C. ZnCl_2	C.C. H_3PO_4	C.C. NaOH + CO_2	C.C. ZnCl_2 + CO_2	C.C. H_3PO_4 + CO_2
Massa (L)	1	1,033**	1,077**	0,460**	1,761**	0,345**	0,336**	1,272**	0,421**	0,690**
Massa (Q)	1	0,208**	0,303**	0,114**	0,386**	0,081**	0,064**	0,272**	0,096**	0,190**
pH (L)	1	0,001	0,018	0,001	0,000	0,000	0,001	0,190	0,000	0,002
pH (Q)	1	0,003	0,000	0,000	0,008	0,002	0,002	0,000	0,001	0,001
Dose x pH	1	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,002	0,0004	0,000	0,002
Resíduos	6	0,038	0,028	0,015	0,095	0,008	0,022	0,000	0,022	0,016
Total	11									

*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

A Tabela 8 expressa as equações referentes aos gráficos de superfícies de resposta para a adsorção dos íons de Cd^{2+} pelos carvões ativados provenientes do resíduo de canola.

Tabela 8 - Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+} pelos carvões modificados quimicamente e fisicamente

adsorvente	Q_{ads}	R^2
Cd^{2+}		
<i>C. in natura</i>	$1,728 + 0,128x - 0,0101x^2 - 0,154y + 0,004y^2 - 0,001xy$	0.947
Biochar	$2,882 - 0,167x + 0,003x^2 - 0,218y + 0,004y^2 + 0,007xy$	0.965
C.C. CO_2	$1,493 - 0,009x - 0,001x^2 - 0,118y + 0,003y^2 + 0,001xy$	0.955
C.C. NaOH	$2,307 + 1,177x - 0,018x^2 - 0,214y + 0,005y^2 - 0,000xy$	0.924
C.C. ZnCl_2	$1,161 + 0,031x - 0,003x^2 - 0,097y + 0,002y^2 - 0,000xy$	0.966
C.C. H_3PO_4	$0,994 + 0,081x - 0,009x^2 - 0,093y + 0,002y^2 + 0,001xy$	0.908
C.C. NaOH + CO_2	$2,394 - 0,049x + 0,004x^2 - 0,162y + 0,003y^2 + 0,000xy$	0.993
C.C. ZnCl_2 + CO_2	$1,171 + 0,057x - 0,005x^2 - 0,104y + 0,002y^2 - 0,000xy$	0.927
C.C. H_3PO_4 + CO_2	$1,624 - 0,009x + 0,006x^2 - 0,133y + 0,003y^2 - 0,002xy$	0.966

Q_{ads} : Quantidade adsorvida (mg g^{-1}); R^2 : coeficiente de determinação

Os gráficos de superfície referentes a análise multivariada, que leva em consideração a dose de adsorvente utilizada e o pH da solução para o metal Cd^{2+} , estão representados na Figura 7.

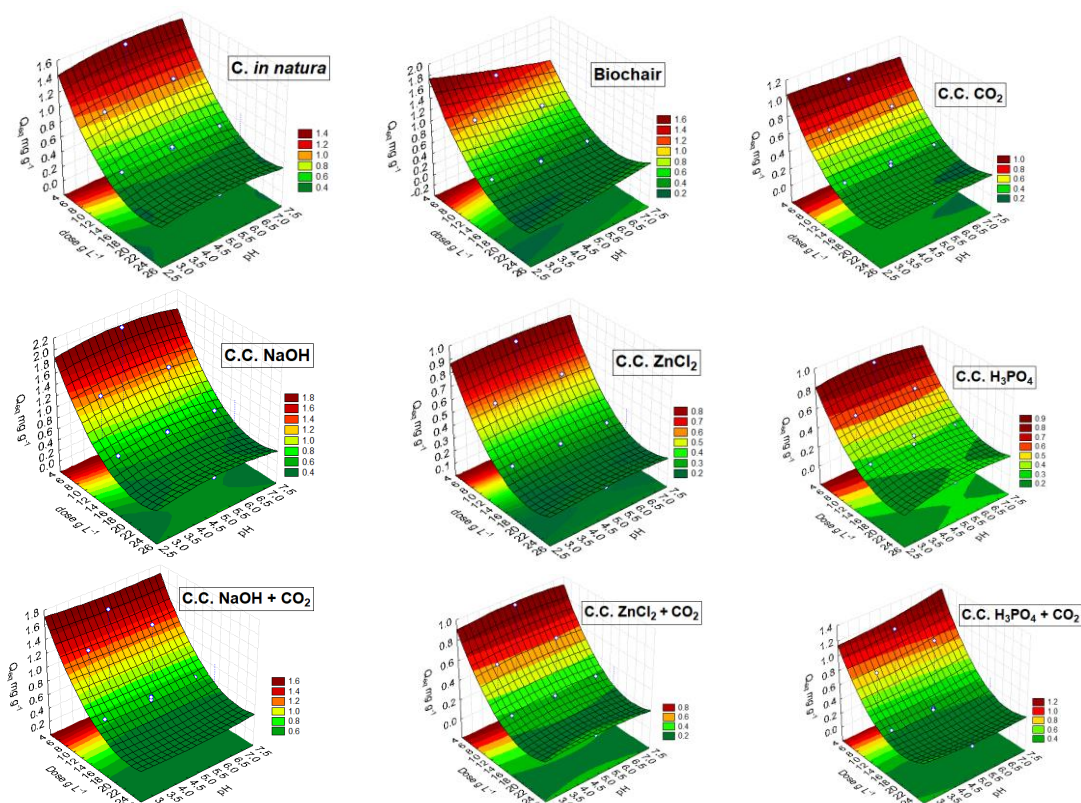


Figura 7 - Superfícies de resposta gerados por meio da análise multivariável de doses de adsorvente provenientes do resíduo de canola e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+} .

De acordo com a Tabela 9 e com a Figura 8, ocorreu diferença significativa ao nível de 5% de significância para a variável dose de adsorvente para todos os adsorventes na remoção de Pb^{2+} (linear) exceto para Biochar e C.C. NaOH + CO_2 . As diferenças significativas para pH só ocorreram com uso de C. *in natura*, C.C. H_3PO_4 , C.C. $ZnCl_2$ + CO_2 e C.C. H_3PO_4 + CO_2 (linear), e para C.C. CO_2 e C.C. H_3PO_4 + CO_2 (quadrático).

Tabela 9 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola

FV	GL	Pb^{2+}								
		C. <i>in natura</i>	Biochar	C.C. CO_2	C.C. NaOH	C.C. $ZnCl_2$	C.C. H_3PO_4	C.C. NaOH + CO_2	C.C. $ZnCl_2$ + CO_2	C.C. H_3PO_4 + CO_2
Massa (L)	1	0,862**	0,169**	1,429**	1,321**	1,219**	0,500**	0,331*	0,130**	0,442**
Massa (Q)	1	0,095**	0,017	0,331**	0,272**	0,246**	0,130**	0,052	0,0003**	0,095**
pH (L)	1	0,012**	0,126	0,025	0,001	0,003	0,144**	0,196	0,609**	0,099**
pH (Q)	1	0,002	0,353**	0,023	0,000	0,001	0,043	0,200	0,146	0,053**
Dose x pH	1	0,005	0,004	0,008	0,000	0,005	0,027	0,001	0,023	0,000
Resíduos	6	0,001	0,147	0,098	0,015	0,069	0,110	0,314	0,026	0,028
Total	11									

*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

De acordo com os resultados obtidos, as maiores taxas de remoção de íons de Cd^{2+} e Pb^{2+} (Q_{eq}), ocorreram quando foi disponibilizada uma menor dose de adsorvente na solução contaminada, ou seja, 4 g L^{-1} .

A decisão do uso da dose de 4 g L^{-1} de adsorvente nesse estudo é pautada também no comportamento observado por outros autores, que salientam que à medida que se mantém todos os outros parâmetros, mas se eleva gradativamente a dose do adsorvente, a eficiência de remoção aumenta, atinge o máximo e depois decai. O aumento de eficiência inicial ocorre quando as doses iniciais são muito reduzidas, tendendo a adsorver maior quantidade de íons conforme suaves elevações dessas doses são realizadas, mas ao atingir determinada dose de adsorvente na solução, a eficiência de remoção declina (PADMAVATHY et al., 2016).

Isso ocorre, pois as aglomerações formadas por doses de adsorventes mais elevadas tendem a se agrupar, diminuindo a área superficial e, portanto, o número de sítios ativos, reduzindo por consequência a eficiência de adsorção (UDDIN et al., 2017).

Em relação à influência do pH no processo adsorptivo, os carvões que apresentaram diferença significativa de remoção de íons de Pb^{2+} (C. *in natura*, C.C. H_3PO_4 , C.C. $\text{ZnCl}_2 + \text{CO}_2$ e C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$ (ajuste linear), e C.C. CO_2 e C.C. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_2$ (ajuste quadrático), possuem pH_{PCZ} acima da faixa de pH das soluções contaminadas (pH = 3,00; 3,60; 5,00; 6,40 e 7,00), exceto C.C. H_3PO_4 . Observa-se nas Figuras 8 que nesses casos o valor de pH mais elevado avaliado resultou em maiores taxas de adsorção.

A interferência do pH no processo de adsorção também foi observada por Alguacil et al. (2018), que produziram carvão ativado proveniente de resíduos de vinificação cujo pH_{PCZ} foi de 1,4, e avaliaram a eficiência do carvão produzido na remoção de Pb^{2+} em três diferentes faixas de pH (2,00; 3,00 e 4,00), encontrando maior eficiência de remoção de íons em pH 4,00. Esses autores atribuíram as diferenças de eficiência de remoção dos íons metálicos ao pH_{PCZ} do carvão ativado produzido.

Para Uddin et al., (2017), o efeito do pH no processo de adsorção pode sim ser explicado por meio pH_{PCZ} do adsorvente, pois ao produzirem biossorvente, cujo o pH_{PCZ} foi 5,60, explicaram que a carga superficial é positiva em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ do adsorvente, e é negativa com $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$. De acordo com seus estudos, em soluções contaminadas com $\text{pH} > 5,60$, o adsorvente foi carregado positivamente, não favorecendo a adsorção devido à repulsão eletrostática, e concluíram ainda que um pH ótimo para a adsorção ficou entre 7,00 e 10,00 ($> \text{pH}_{\text{PCZ}}$), condição na qual o adsorvente atua como uma superfície negativa atraindo o contaminante catiônico.

Diante disso, e levando em consideração que a especiação do Pb^{2+} no meio aquático é fortemente influenciada pelo pH da solução, optou-se por trabalhar testes de equilíbrio com pH constante = 5,00. Em ensaios de adsorção de íons metálicos recomenda-se que sejam

conduzidos de no máximo pH 5,00, pois acima deste valor pode ocorrer a precipitação de metais como Cd^{2+} e Pb^{2+} , tornando-os indisponíveis para a adsorção (ERCAN e AYDIN 2013). Dessa forma, é possível verificar que a quantidade de remoção de íons de Pb^{2+} obtidas neste estudo ficaram próximas a regiões de cela ou de mínima remoção (verde mais escuro), mas observa-se também que menores doses de adsorvente estavam sempre mais aproximadas de regiões com maiores remoções (vermelho escuro, Figura 8).

A Tabela 10 expressa as equações referentes aos gráficos de superfícies de resposta para a adsorção dos íons de Pb^{2+} pelos carvões ativados provenientes do resíduo de canola.

Tabela 10 - Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+} pelos carvões modificados quimicamente e fisicamente

adsorvente	Q_{ads}	R^2
<i>C. in natura</i>	$1,648 - 0,003x + 0,001x^2 - 0,101y + 0,002y^2 - 0,004xy$	0,985
Biochar	$2,062 - 0,335x + 0,014x^2 - 0,0430y - 0,000y^2 + 0,005xy$	0,944
C.C. CO_2	$2,603 - 0,194x + 0,0301x^2 - 0,174y + 0,004y^2 - 0,004xy$	0,948
C.C. NaOH	$2,123 + 0,0750x - 0,004x^2 - 0,176y + 0,004y^2 - 0,001xy$	0,991
C.C. ZnCl_2	$2,102 + 0,016x + 0,005x^2 - 0,155y + 0,004y^2 - 0,003xy$	0,955
C.C. H_3PO_4	$1,396 - 0,190x + 0,041x^2 - 0,079y + 0,003y^2 - 0,008xy$	0,978
C.C. NaOH + CO_2	$2,521 - 0,800x + 0,094x^2 - 0,053y + 0,001y^2 - 0,002xy$	0,918
C.C. ZnCl_2 + CO_2	$0,806 + 0,168x + 0,0035x^2 - 0,092y + 0,003y^2 - 0,007xy$	0,950
C.C. H_3PO_4 + CO_2	$1,950 - 0,374x + 0,046x^2 - 0,105y + 0,002y^2 - 0,0004xy$	0,925

Q_{ads} : Quantidade adsorvida (mg g^{-1}); R^2 : coeficiente de determinação

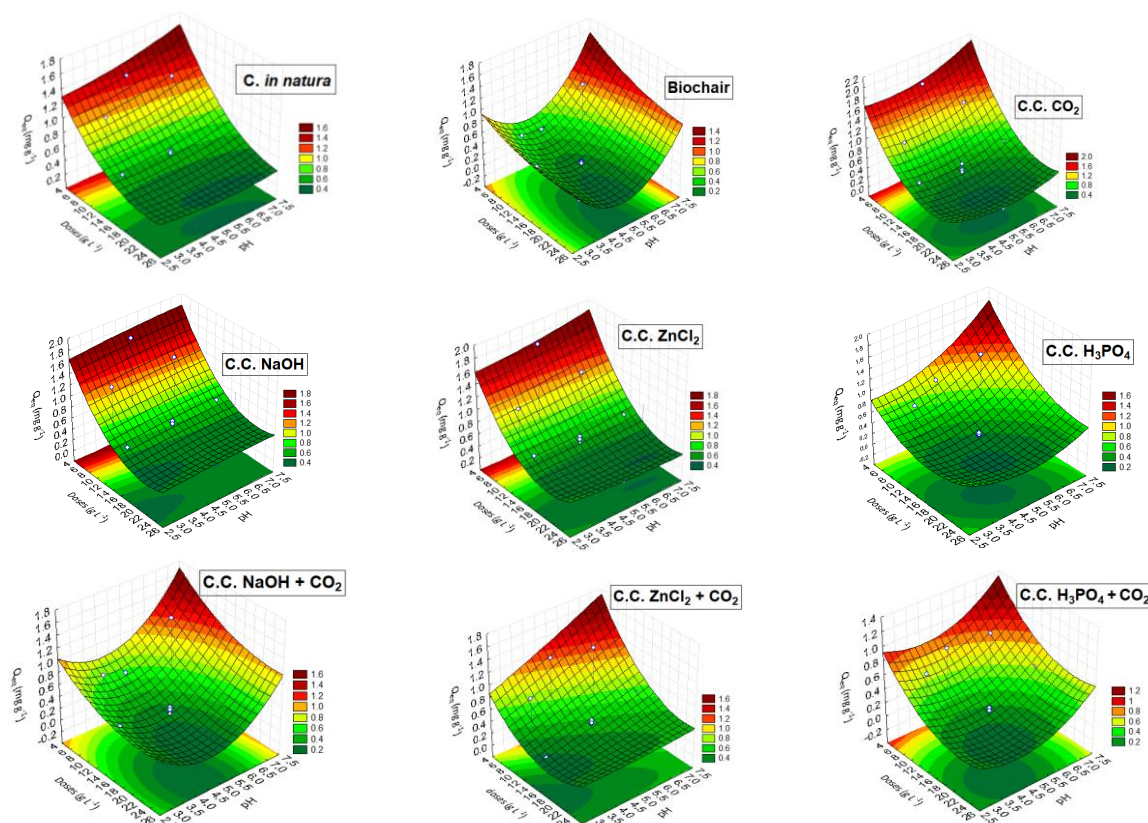


Figura 8- Superfícies de resposta geradas por meio da análise multivariável de doses de adsorvente e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+} .

3.3 Equilíbrio de adsorção

Na Tabela 11, é possível observar os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para adsorção de Cd^{2+} . Bons ajustes para o modelo de Langmuir foram encontrados na adsorção de Cd^{2+} , exceto para C.C. ZnCl_2 . Os maiores valores de Q_m ocorreram para carvões ativados com NaOH (C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2) e para C.C. H_3PO_4 , as menores afinidades entre adsorvente e adsorvato ocorreram para ambos carvões ativados com H_3PO_4 (C.C. H_3PO_4 e C.C. H_3PO_4 + CO_2).

Para Freundlich os melhores ajustes foram encontrados para adsorção de Cd^{2+} , exceto para C.C. CO_2 que demonstrou R^2 de 0,857. Os valores mais energéticos (magnitude de n) foram encontrados para Biochar e para os carvões ativados com NaOH (C.C. NaOH e NaOH + CO_2). Nesse modelo, bons ajustes matemáticos indicam formação de multicamadas do adsorvato no entorno do adsorvente. Considera-se que adsorventes que apresentam $R^2 < 0,900$, assim como C.C. CO_2 na adsorção de Cd^{2+} , não são bem explicados por esse modelo matemático (TAIWO e CHINYERE, 2016).

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Cd^{2+} pelos adsorventes provenientes dos resíduos de canola

		----- Constantes de Langmuir -----				----- Constantes de Freundlich -----			----- D-R -----			----- Sips -----		
		Q_m (mg g ⁻¹)	b ou K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	Q_d	E	R^2	n	K_s	R^2
Cd^{2+}	<i>C. in natura</i>	21,322	0,066	0,066	0,996	2,715	0,966	0,997	0,004	7,670	0,995	0,924	0,012	0,949
	Biochar	16,611	0,036	0,052	0,992	5,049	5,066	0,989	0,000	9,535	0,966	4,292	1,07E-05	0,979
	C.C. CO_2	14,184	1,023	0,045	0,995	2,123	2,691	0,857	0,000	10,000	0,988	6,293	0,009	0,875
	C.C. NaOH	52,356	0,528	0,149	0,992	3,739	4,354	0,992	0,000	17,678	0,990	2,246	1,57E-04	0,933
	C.C. ZnCl_2	9,980	0,117	0,032	0,992	3,765	1,434	0,994	0,001	7,581	0,943	1,060	0,003	0,848
	C.C. H_3PO_4	72,464	0,003	0,195	0,966	5,592	0,904	0,993	0,004	7,180	0,991	0,808	0,008	0,958
	C.C. NaOH + CO_2	45,872	2,396	0,133	1,000	27,378	5,708	0,982	0,000	18,898	0,990	2,953	0,156	0,939
	C.C. ZnCl_2 + CO_2	71,429	0,008	0,027	0,9871	3,9756	0,759	0,992	0,019	5,955	0,991	2,540	8,61E-05	0,927
	C.C. H_3PO_4 + CO_2	22,624	0,005	0,070	0,994	7,807	0,845	0,994	0,008	6,901	0,992	2,267	8,48E-05	0,984

Q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K_f ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol⁻¹): energia média de sorção.

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips estão descritos para adsorção de Pb^{2+} estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Pb^{2+} pelos adsorventes provenientes dos resíduos de grãos de canola

		----- Constantes de Langmuir -----				----- Constantes de Freundlich -----			----- D-R -----			----- Sips -----		
		Q_m (mg g ⁻¹)	b ou K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	Q_d	E	R^2	n	K_s	R^2
Pb^{2+}	<i>C. in natura</i>	19,893	0,075	0,173	0,994	10,445	2,455	0,992	0,005	8,575	0,998	0,841	0,072	0,981
	Biochar	16,863	0,294	0,053	0,995	1,105	0,974	0,948	0,007	7,857	0,966	0,880	0,020	0,963
	C.C. CO_2	18,051	0,156	0,057	0,992	3,966	3,124	0,948	0,000	6,682	0,927	1,552	0,002	0,862
	C.C. NaOH	44,248	0,310	0,129	0,991	2,460	1,574	0,965	0,001	11,471	0,992	0,949	0,059	0,966
	C.C. ZnCl_2	6,274	1,498	0,020	0,997	1,022	1,892	0,994	0,000	10,783	0,996	1,855	4,02E-04	0,972
	C.C. H_3PO_4	21,368	0,298	0,066	0,993	1,458	1,857	0,995	0,000	10,541	0,992	1,678	0,001	0,977
	C.C. NaOH + CO_2	20,921	0,237	0,065	0,990	236,048	1,339	0,955	0,000	11,471	0,959	0,835	0,057	0,910
	C.C. ZnCl_2 + CO_2	9,166	1,043	0,030	1,000	486,519	0,582	0,958	0,024	5,130	0,955	2,540	8,61E-05	0,927
	C.C. H_3PO_4 + CO_2	7,880	0,509	0,026	0,996	1,728	2,435	0,993	0,001	8,220	0,811	2,267	8,48E-05	0,984

Q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol⁻¹): energia média de sorção.

Pode-se observar pelos valores de R^2 que para a adsorção de Pb^{2+} ocorreram ótimos ajustes matemáticos pelo modelo de Langmuir para todos os adsorventes, no entanto, nem todos os adsorventes atingiram elevados valores de Q_m .

Embora as maiores afinidades (magnitude de K_L) entre os íons de Pb^{2+} e os materiais adsorventes tenham ocorrido para ambos os carvões ativados com $ZnCl_2$ (C.C. $ZnCl_2$ e C.C. $ZnCl_2 + CO_2$), os valores de Q_m de ambos se demonstraram relativamente baixos, quando comparadas aos outros carvões produzidos. Os parâmetros do modelo matemático de Freundlich para adsorção de Pb^{2+} demonstram variabilidade de dados (valores de K_f) na adsorção por $NaOH + CO_2$ e $ZnCl_2 + CO_2$ e valor mais energético para remoção por C.C. CO_2 .

Os ajustes matemáticos por D-R demonstraram que os adsorventes realizaram adsorção tanto química quanto física, no entanto, apresentando, em muitos casos, valores de E muito próximos a 8. No modelo de Langmuir, quando um sítio é preenchido por um íon adsorvido, não pode mais ocorrer sorção nesse local, pois cada sítio pode adsorver um único íon, formando, portanto, uma monocamada. Isso indica que a superfície atinge um ponto de saturação no qual o máximo da adsorção da superfície será alcançada (Q_m) (DESTA, 2013).

K_L é uma constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção e pode ser considerada um critério de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato: quanto maior sua magnitude, maior é a afinidade entre as moléculas (ALGUACIL et al., 2018). Adicionalmente, o parâmetro R_L apresentou intervalo entre 0 e 1 para adsorção de ambos íons metálicos com todos os adsorventes, o que indica que o processo de adsorção é favorável para todos adsorventes avaliados (LEE et al., 2017). Valores de $R_L > 0$ também permitem inferir que o processo de adsorção é reversível (UNAGOLLA e ADIKARY, 2015; SEIDU et al., 2018).

Quanto aos parâmetros gerados pelas linearizações por Freundlich, tem-se que quanto maior o valor de K_f , maior é a capacidade de adsorção do íon pelo adsorvente e maior é a intensidade da adsorção (MORENO-PIRAJÁN e GIRALDO, 2012). Essa isoterma não prevê qualquer saturação da superfície do adsorvente sólido, portanto, a cobertura infinita da superfície é matematicamente viável (LEE et al., 2017). Já o valor de n dá uma indicação se os processos de adsorção são favoráveis. Se o valor de $1/n < 1$ ocorre o processo de quimissorção e quando $1/n > 1$ é um indicativo de adsorção cooperativa (TAIWO e CHINYERE, 2016). No presente estudo os valores de n demonstraram quimissorção para a maioria dos adsorventes estudados.

Valores de n entre 1 e 10 inferem boa capacidade de adsorção do adsorvente. Valores de $n > 1$ são mais comuns e podem ocorrer devido a uma distribuição de locais superficiais, ou

quaisquer fatores que causem uma diminuição na interação entre o adsorvato e o adsorvente, com o aumento da densidade superficial (DESTA, 2013). Além disso, observa-se no presente estudo que os valores de n que indicam adsorção cooperativa estão de acordo com os valores de E encontrados para os mesmos adsorventes pelo modelo de D-R. Se o valor de E está entre 8 e 16 kJ mol⁻¹, o processo de sorção é quimissorção, enquanto valores menores que 8 kJ mol⁻¹ indicam um processo de adsorção física (RASHED et al., 2018).

A fisissorção também (adsorção não específica) ocorre como resultado do longo alcance de forças fracas de Van der Waals entre adsorventes e o sorvato, considerando que a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma magnitude que a entalpia de condensação (ITODO e ITODO, 2010). Na adsorção física, o equilíbrio é estabelecido entre o adsorvente e o meio líquido, resultando em adsorção de multicamadas. Então, tanto a fisissorção quanto a quimissorção podem ocorrer na superfície ao mesmo tempo em alguns casos em que a camada de moléculas pode ser fisicamente adsorvida em cima de uma camada subjacente adsorvida quimicamente (Al-ANBER, 2011).

3.4 Eficiência de adsorção e dessorção (%)

Na Figura 9 estão representadas as concentrações finais de Cd²⁺ e Pb²⁺ após a remoção de metais por 40 min, a 25 °C, 200 rpm. Por meio dos carvões ativados provenientes de resíduos de grãos de canola se obteve elevadas remoções de Cd²⁺ e Pb²⁺, atingindo um alto percentual de remoção desses metais tóxicos.

Todos os carvões ativados resultaram em uma maior remoção de Cd²⁺ e Pb²⁺ quando comparados ao *C. in natura*, resultado que provém das modificações promovidas pelas modificações químicas, físicas e térmicas nos adsorventes, que extraem, destroem e/ou volatilizam os componentes orgânicos (Figura 2, 3, 4) (Le VAN e LUONG, 2014). No geral, é possível observar também que a adsorção de Pb²⁺ pelos carvões foi mais elevada quando a solução inicial possuía maior teor desse metal em solução, isso pode ter ocorrido devido ao elevado número de sítios disponíveis nos adsorventes (GUSMÃO et al., 2013).

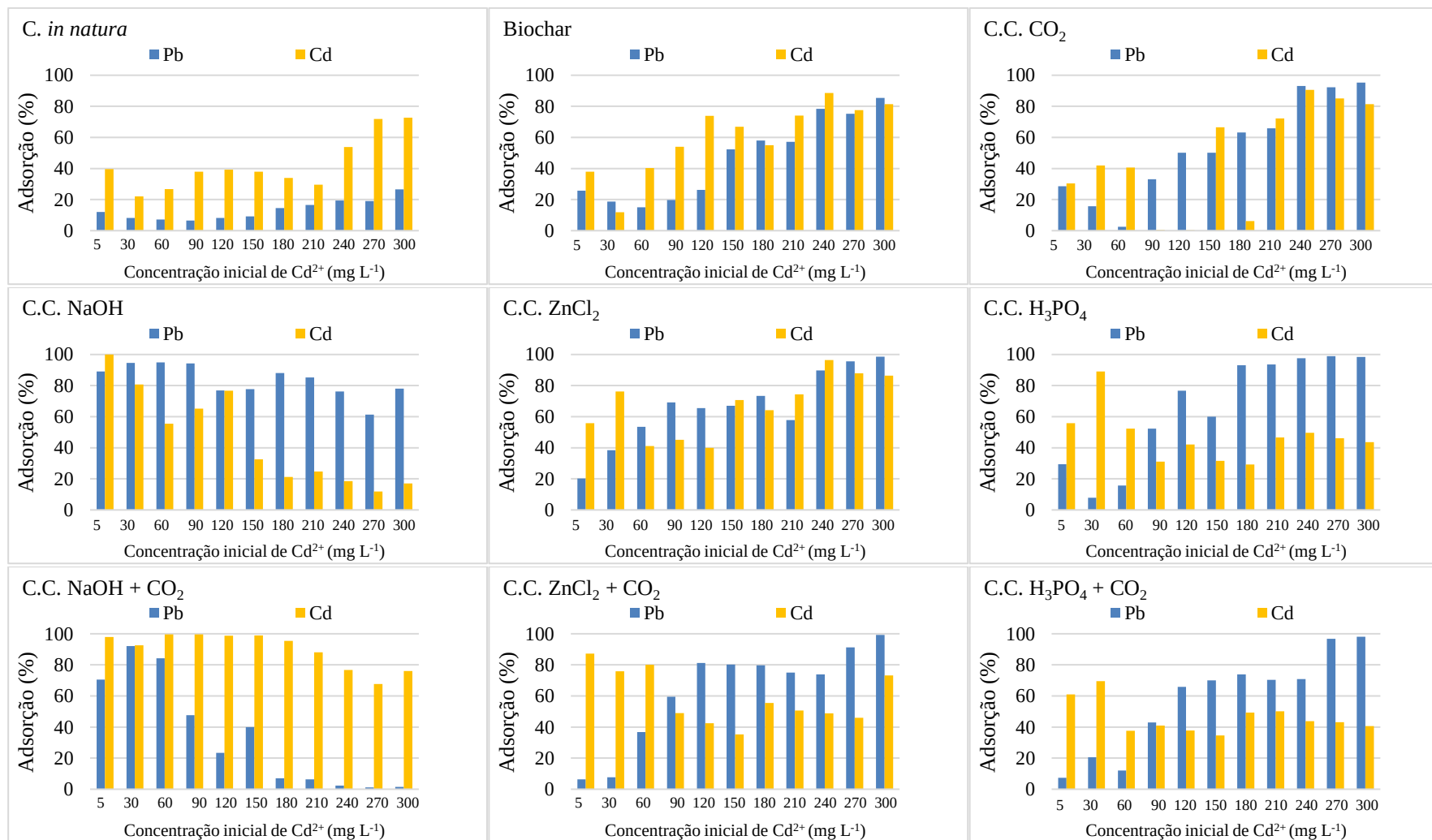


Figura 9 – Adsorção (%), após adsorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pelos carvões ativados provenientes de resíduos de semente de canola.

4 CONCLUSÃO

Todas as ativações químicas, físicas e térmicas modificaram os carvões ativados em relação ao material *in natura*: a área superficial e a porosidade foram elevadas nos carvões ativados em relação ao material *in natura*, os poros estavam distribuídos organizadamente nos carvões, demonstrando estrutura bastante regular, à área superficial teve maior incremento com as modificações realizadas por NaOH e ZnCl₂.

O pH_{PCZ} do material *in natura* foi modificado pelas ativações, apresentando valores mais elevados para ativações com base (NaOH) e com CO₂, mais baixos para ativação com ácido (H₃PO₄) e próximos a neutralidade pela ativação com sal (ZnCl₂).

Os espectros de infravermelho (FTIR) demonstraram permanência de alguns grupamentos e ausência de grupos funcionais existentes no material *in natura*, foram encontrados predominantemente grupamentos C-H-O, CH, OH, C=O.

A avaliação multivariável de dose de adsorvente e pH da solução indicou que a variação do pH não influenciou significativamente na adsorção de íons de Cd²⁺ e em poucos casos influenciou na adsorção de Pb²⁺, no entanto, para quase todos os carvões ativados as menores doses de adsorvente promoveram as maiores taxas de adsorção, de acordo com o DCCR são necessários 4 g de adsorvente para descontaminar 1 L de solução contaminada, em todos os casos avaliados.

Os parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich, Sips e D-R se mostraram satisfatórios para remoção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺ (R²), demonstrando adsorção química (E > 8) ou física (n < 1) em mono e multicamada (elevados R² para Langmuir e Freundlich). Em quase todos os casos, o valor de *n* (Freundlich) e o valor de *E* (D-R) demonstraram a mesma tendência de adsorção (química ou física), confirmando o processo de adsorção que ocorreu para cada adsorvente.

Destaca-se a adsorção de Pb²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H₃PO₄, que removeram até 95 e 98% do metal em solução, atingindo remoção de até 44,20 e 21,40 mg de íons metálicos por grama de adsorvente (valores de Q_m) respectivamente. Já para o Cd²⁺ foram obtidas melhores taxas de adsorção de por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂, removendo em ambos casos 99% do Cd²⁺ em solução atingindo Q_m de até 52,30 e 45,87 mg g⁻¹ respectivamente.

A partir deste estudo, infere-se que é possível agregar valor aos resíduos de semente de canola, transformando-os em carvões ativados com elevadas capacidades de remoção de metal de águas (Cd²⁺ e Pb²⁺), colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental desse sistema produtivo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPA, P. K.; TABIL, L. G.; SCHOENAU G. J.; CANAM, T.; DUMONCEAUX, T. Quantitative Analysis of Lignocellulosic Components of Non-Treated and Steam Exploded Barley, Canola, Oat and Wheat Straw Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Agricultural Science and Technology**, v.1, n.1, p.177-188, 2011.

AL-ANBER, M. A. Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals, In: **Thermodynamics—Interaction studies—Solids, Liquids and Gases**. J. C. Moreno-Pirajan, Ed., p.737-764, InTech, Rijeka, Croatia, 2011.

ALCARAZ, L.; FERNANDEZ, A. L.; GARCIA-DIAZ, I.; LOPEZ, F. A. Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. **Adsorption Science & Technology**, v.36, n.5-6, p.1331-1351, 2018.

ALFATAH, T.; HUSIN, H.; ARAHMAN, N.; MARYA, E. NaOH - Preparation and characterization activated carbon from coconut shell. **Environment Technology**, v.8, n.1-8, 2015.

ALGUACIL, F.; ALCARAZ, L.; GARCÍA-DÍAZ, I.; LÓPEZ, F. Removal of Pb²⁺ in Wastewater via Adsorption onto an Activated Carbon Produced from Winemaking Waste. **Metals**, n.8, v.9, n.697, p.1-15, 2018.

ALRUMMAN, S. A.; EL-KOTT, A. F.; KESHK, S. M. A. S. Water pollution: source & treatment. American. **Journal of Environmental Engineering**, v.6, n.3, p.88-98, 2016.

AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Study on Adsorption of Cu and Ba from Aqueous Solutions Using Nanoparticles of Origanum (OR) and Lavandula (LV). **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v.2018, p.1-8, 2018.

ANGIN, D.; ŞENSÖZ, S. Effect of Pyrolysis Temperature on Chemical and Surface Properties of Biochar of Rapeseed (*Brassica napus*L.). **International Journal of Phytoremediation**, v.16, n.7-8, p.684-693, 2014.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 19. ed. Maryland: AOAC, 2012.

BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**, v.7, p.16-19, 2015.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR F. K. Adsorption Behavior of Acid Red 97 Dye on Canola Stalks. **Journal of Scientific and Engineering Research**, v.3, n.3, p.148-154, 2016.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BARROSO-BOGEAT, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; GÓMEZ-SERRANO, V. Activated carbon surface chemistry: Changes upon impregnation with

Al(III), Fe(III) and Zn(II)-metal oxide catalyst precursors from NO_3 – aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

BEDANE, A. H.; GUO, T.; EIC, M.; XIAO, H. Adsorption of Volatile Organic Compounds on Peanut Shell Activated Carbon. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.97, p.238-246, 2018.

BERGNA, D.; VARILA, T.; ROMAR, H.; LASSI, U. Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes. **Preprints**, v.4, n.41, p.1-10. 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALABRIA, L.; BALBINOT, E. T.; BONATTOC, M. Transferência das ligas de soldas estanho (Sn) e chumbo (Pb) na indústria eletrônica: implicações no bem-estar do trabalhador e na performance ambiental, **Anais... Congresso Internacional de Responsabilidade Socioambiental**, v.1, n.1, 2015.

CASTRO, J. P.; NOBRE, J. R. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; CHIOU, B.-S.; WILLIAMS, G.; WOOD, D. F.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; ORTZ, W. J.; TONOLI, G. H. D. Activated carbons prepared by physical activation from different pretreatments of amazon piassava fibers. **Journal of Natural Fibers**, p.1-16, 2018.

CHUNDAWAT, S. P. S.; BALAN, V.; DALE, B. E. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. **Biotechnol. Biotechnology Bioengineering**, v.96, n.1-2, p.219-231, 2007.

CONRADI JR, E.; GONÇALVES JR. A. C.; SCHWANTES.; MANFRIN, J.; SCHILLER, A.; ZIMMERMAN, J.; KLASSEN, G. J.; ZIEMER, G. L. Development of renewable adsorbent from cigarettes for lead removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.1-21, 2019.

DESTA, M. B. Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*). **Agricultural Waste Journal of Thermodynamics**, v.2013, p.1-6, 2013.

DHABHAI, R.; NIU, C. H.; DALAI, A. K. Selective adsorption of water from aqueous butanol solution using canola-meal-based biosorbents. **Chemical Engineering Communications**, v.205, n.5, p.637-646, 2018.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Influence of pretreatment conditions on composition of liquid hydrolysate and subsequent enzymatic saccharification of remaining solids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.91, n.7, p.1223-1228, 2013a.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Effect of pretreatment conditions on structural characteristics of wheat straw. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 9, p. 1251-1259, 2013b.

DUBININ M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences USSR. **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-337, 1947.

DUNCAN, A. E.; DE VRIES, N.; NYARKO, K. B. Assessment of Heavy Metal Pollution in the Sediments of the River Pra and Its Tributaries. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.229, n.8, p. p.272, 2018.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.24, n.5, p.865-872, 2013.

FEIZI, M.; JALALI, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions using sunflower, potato, canola and walnut shell residues. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.54, p.125-136, 2015.

FRONCZAK, M.; PYRZYŃSKA, K.; BHATTARAI, A.; PIETROWSKI, P.; BYSTRZEJEWSKI, M. Improved adsorption performance of activated carbon covalently functionalised with sulphur-containing ligands in the removal of cadmium from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p.1-12, 2019.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**. v.57, p.385-471, 1906.

GAUTAM, R. K.; SHARMA, S. K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation. **Heavy metals in water: Presence, removal and safety**, p.1-24, 2014.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L. V. A.; MELO, T. M. S. GIL, L. F. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v.118, p.135-143, 2013.

HIDAYU, A. R.; MUDA, N. Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO₂ Capture. **Procedia Engineering**, v.148, p.106-113, 2016.

HISHIKAWA, Y.; TOGAWA, E.; KONDO, T. Molecular orientation in the Nematic Ordered Cellulose film using polarized FTIR accompanied with a vapor-phase deuteration method. *Cellulose*, Vol.17, n.3, p. 539-545, 2010.

HOCK, P. E.; ZAINI, M. A. A. Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary. **Accta Chimica Slovaca**, v. 11, n. 2, p. 99-106, 2018.

ILOMUANYA, M.; NASHIRU, B.; IFUDU, N.; IGWILO, C. Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of *Elaeis guineensis* on adsorption of poisons using metronidazole and *Escherichia coli* O157: H7 as a case study. **Journal of microscopy and ultrastructure**, v.5, n.1, p.32-38, 2017.

ITODO A. U.; H. U. ITODO. Sorption energies estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. **Life Science Journal**, v.7, n.4, p.31-39, 2010.

IUPAC. **International union of pure and applied chemistry**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, v.57, p.603-619, 1985.

JOHNSON, P. J.; SETSUDA, D. J.; WILLIAMS, R. S. Activated Carbon for Automotive Applications. **Carbon Materials for Advanced Technologies**, p.235-268, 1999.

KURODA, M.; HARA, K.; TAKEKAWA, M.; UWASU, M.; IKE, M. Historical Trends of Academic Research on the Water Environment in Japan: Evidence from the Academic Literature in the Past 50 Years. **Water**, v.10, n.10, p.1-15, 2018.

LANGMUIR. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LATIFF, M. F. P. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; YAHAYA, N. K. E. M.; KHALID, A. M. Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from corncob by CO₂ activation for removal of Cu (II) from aqueous solution. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016.

LE VAN, K.; LUONG, T. T. T. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in natural science: materials international**, v.24, n.3, p.191-198, 2014.

LEE, A. Y. W.; LIM, S. F.; CHUA, S. N. D.; SANAULLAH, K.; BAINI, R.; ABDULLAH, M. O. Adsorption Equilibrium for Heavy Metal Divalent Ions (Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺) into Zirconium-Based Ferromagnetic Sorbent. **Advances in Materials Science and Engineering**, v.2017, p.1-13, 2017.

LÍBANO, E. V.; VISCONTE L. L. Y.; PACHECO, É. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v.22, n.5, p.430-435, 2012.

LIN, C. H.; HSU, Y. T.; YEN, C. C.; CHEN, H. H.; TSENG, C. J.; LO, Y. K.; CHAN, J. Y. H. Association between heavy metal levels and acute ischemic stroke. **Journal of Biomedical Science**, v.25, n.1, p.1-8, 2018.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method. **International journal of environmental research and public health**, v.15, n.5, p.969, 2018.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Metodologia para Análise de Elementos em Material Vegetal, 2^a ed. **Potafos**, 1997.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MISTAR, E. M.; AHMAD, S.; MUSLIM, A.; ALFATAH, T.; SUPARDAN, M. D. Preparation and characterization of a high surface area of activated carbon from Bambusa vulgaris—Effect of NaOH activation and pyrolysis temperature. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, p. 12- 51, 2018.

MOPOUNG, S.; MOONSRI, P.; PALAS, W.; KHUMPAL, S. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. **The Scientific World Journal**, v.2015, p.1-9, 2015.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Heavy Metal Ions Adsorption from Wastewater Using Activated Carbon from Orange Peel. **E-Journal of Chemistry**, v.9, n.2, p.926-937, 2012.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; UR REHMAN, D. I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.43, n.2, p.134–179, 2008.

NAKAMOTO, K.; INFRARED, L.; RAMAN, A. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th ed. **John Wiley & Sons, Inc.** Hoboken, New Jersey, USA. 2008.

NATH, U. K.; KIM, H.; KHATUN, K.; PARK, J.; KANG, K. Modification of Fatty Acid Profiles of Rapeseed (*Brassica napus* L.) Oil for Using as Food, Industrial Feed-Stock and Biodiesel. **Plant Breeding and Biotechnology**, v.4, n.2, p.123-134, 2016.

NISHI, Y.; INAGAKI, M. Gas Adsorption/Desorption Isotherm for Pore Structure Characterization. **Materials Science and Engineering of Carbon**, p.227-247, 2016.

OLAOYE, R. A.; AFOLAYAN, O. D.; MUSTAPHA, O. I.; ADELEKE, O. G. H. The Efficacy of Banana Peel Activated Carbon in the Removal of Cyanide and Selected Metals from Cassava Processing Wastewater. **Advances in Research**, v.16, n.1, p.1-12, 2018.

PADMAVATHY, K. S.; MADHU, G.; HASEENA, P. V. A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles. **Procedia Technology**, v.24, p.585-594, 2016.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO.; Arauzo, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and bioenergy**, v.115, p.64-73, 2018.

PEGO, M. F. F.; BIANCHI, M. L.; CARVALHO, J. A.; VEIGA, T. R. L. A. Surface modification of activated carbon by corona treatment. **Anais Da Academia Brasileira de Ciências**, v.91, n.1, p.1-10, 2019.

PIZOLOTTO, C. A.; BOLLER, W.; LÂNGARO, N. C.; TOMM, G. O. Manejos para redução de perdas em pré-colheita de canola sob elevada pluviosidade. **Revista Ciências Agroveterinárias**, v.17, n.2, p.219-225, 2018.

QUEIROZ, K. M. F. MELO, D.; SABRY, G.; SASSAKI, H.; ROCHA, H. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? **Marine Drugs**, v.13, n.1, p.141-158, 2014.

RASHED M. N.; GAD A. A.; ABDELDAIEM A. M. Preparation of low-cost adsorbent from waste glass for the removal of heavy metals from polluted water. **Industrial and Environmental Chemistry**, v.2, n.2, p.7-18, 2018.

RIBEIRO, G. A. C.; SILVA, D. S. A.; SANTOS, C. C. DOS.; VIEIRA, A. P.; BEZERRA, C. W. B.; TANAKA, A. A.; SANTANA, S. A. A. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, v.27, n.1, p.16-26, 2017.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SANNI, E. S.; EMETERE, M. E.; ODIGURE, J. O.; EFEVBOKHAN, V. E.; AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R. Determination of Optimum Conditions for the Production of Activated Carbon Derived from Separate Varieties of Coconut Shells. International. **Journal of Chemical Engineering**, v.2017, p.1-16, 2017.

SANTANA, G. M.; ROBERTO, C. C. L.; PAES, J. B.; MORAIS, R. M.; LOPES, C. R.; LIMA, C. R. Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) for methylene blue removal: prediction to the environment applications. **Ciência Florestal**, v. 28, n. 3, p. 1179-1191, 2018.

SARA, G. Y.; EMMANUEL, A.; JOSEPH, I.; ENECHE, J. E.; GALO, M. S. Determination of the Level of Heavy Metals in Some Selected Vegetables from an Irrigated Farmland of Kudenda in Kaduna Metropolis, Nigeria. **Asian Journal of Environment & Ecology**, v.7, n.3, p.1-8, 2018.

SARICI-ÖZDEMİR, Ç.; ÖNAL, Y. Synthesis of new activated carbons produced from polymer waste. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v.26, n.7, p.451-457, 2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, ALISSON M.; LEISMANN, E. A. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. *Journal of chemistry*, v. 2016, p.1-15, 2016.

SEIDU, H.; LI, D.; ZHOU, J. Equilibrium, Kinetic and Adsorption Mechanisms of Chromium (VI) on Characterized Activated Carbon Synthesized from Phosphoric Acid Activation of Coconut Shells. International. **Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v.6, n.3, p.84-94, 2018.

SHI, C.; HE, J.; YU, J.; YU, B.; MAO, X.; ZHENG, P.; HUANG, Z.; CHEN, D. Physicochemical Properties Analysis and Secretome of *Aspergillus niger* in Fermented Rapeseed Meal. **PLoS ONE** v.11, n.4, 2016.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v.16, p.490-495, 1948.

STUART, B. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons. 2007.

SULAIMAN, N. S.; HASHIM, R.; MOHAMAD AMINI, M. H.; DANISH, M.; SULAIMAN, O. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. **Journal of Cleaner Production**, v.198, p.1422-1430, 2018.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

TADDA, M. A.; AHSAN, A.; SHITU, A.; ELSERGANY, M.; TIRUGNANASAMBANTHAM, A.; JOSE, B.; RAZZAQUE, M. A.; NORSYAHARIATI, N. D. N. A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of advanced Civil Engineering Practice and research**, v.2, n.1, p.7-13, 2016.

TAIWO, A.; CHINYERE, N. J. Sorption Characteristics for Multiple Adsorption of Heavy Metal Ions Using Activated Carbon from Nigerian Bamboo. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v.4, p.39-48, 2016.

UDDIN, M. T.; RAHMAN, M. A.; RUKANUZZAMAN, M.; ISLAM, M. A. A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Applied Water Science**, v.7, n.6, p.2831-2842, 2017.

UNAGOLLA, J. M.; ADIKARY, S. U. Adsorption of cadmium and lead heavy metals by chitosan biopolymer: A study on equilibrium isotherms and kinetics. In: **2015 Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon)**. IEEE, p.234-239, 2015.

WANG, L.; MOILANEN, A.; LEHTINEN, J.; KONTTINEN, J.; MATAS, B. G. Release of Potassium During Devolatilization of Spruce Bark. **Energy Procedia**, v.105, p.1295 -1301. **Energy Procedia**, v.105, p.1295-1301, 2017.

XIN, H.; YU, P. Chemical Profile, Energy Values, and Protein Molecular Structure Characteristics of Biofuel/Bio-oil Co-products (Carinata Meal) in Comparison with Canola Meal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.61, n.16, p.3926-3933, 2013.

YAKUB, I.; MOHAMMAD, M.; YAAKOB, Z. Effects of Zinc Chloride Impregnation on the Characteristics of Activated Carbon Produced from Physic Nut Seed Hull. **Advanced Materials Research**, v.62, n.6, p.751-755, 2012.

YAN, K. Z.; ZAINI, M. A. A.; ARSAD, A.; NASRI, N. S. Rubber Seed Shell Based Activated Carbon by Physical Activation for Phenol Removal. **Chemical Engineering Transactions**, v.72, p.151-156, 2019.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.53, p.122-131, 2015.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3 ed, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

ZHAO, L.; CAO, X.; ZHENG, W.; KAN, Y. Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving Biochar stability. **PloS one**, v.9, n.12, p.115-123, 2014.

ZHAO, L.; ZHENG, W.; MAŠEK, O.; CHEN, X.; GU, B.; SHARMA, B. K.; CAO, X. Roles of phosphoric acid in Biochar formation: synchronously improving carbon retention and sorption capacity. **Journal of environmental quality**, v.46, n.2, p.393-401, 2017.

CAPÍTULO III – REMOÇÃO DE Cd^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DE TORTA DE CANOLA

RESUMO

O presente trabalho objetivou produzir carvão ativado quimicamente e fisicamente a partir de torta de canola e aplicar o carvão ativado produzido na sorção de íons de Cd^{2+} de águas contaminadas. Para isso, foram produzidos dois carvões, carvão 1 (C.C. NaOH): torta de canola ativados com NaOH (1 mol L^{-1}) e posterior queima por uma hora em atmosfera controlada (presença de N_2) e carvão 2 (C.C. NaOH + CO_2): pré queima a 500°C , posterior ativação com NaOH (1 mol L^{-1}) e nova queima por 1 h em atmosfera controlada (CO_2) a 750°C . Os carvões ativados foram caracterizados quanto aos teores de P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu e Pb, também foi realizada a avaliação da estabilidade térmica (TG/DTG), determinação dos espectros de infravermelho (FTIR), pH_{PCZ} e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posterior a esta etapa, estudos de adsorção foram conduzidos, nos quais foram determinadas as quantidades ideais de dose de adsorvente e o pH da solução contaminada, além de estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmica de adsorção de Cd^{2+} . Durante a pirólise o teor de K foi reduzido e os teores de P, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe e Pb foram elevadas nos carvões ativados, modificando seus grupos funcionais de superfície (predominantemente C-H-O, CH, OH, C=O) e valores de pH_{PCZ} (de 6,89 para C. *in natura*; 10,83 para C.C. NaOH e 9,84 para C.C. NaOH + CO_2). A superfície dos carvões demonstrou porosidade elevada e bem distribuída, elevando a área superficial (± 540000 e 23000X) e o volume de poros (± 20000 e 657X) para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 respectivamente e reduzindo em torno de 20% o diâmetro de poros para ambos carvões. Os estudos preliminares de adsorção demonstraram que são necessários quatro gramas de adsorvente para descontaminar um litro de solução contaminada com Cd^{2+} e que o pH não influenciou no processo adsorptivo. O tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato foi de 100 min. Os modelos lineares e não lineares demonstraram ajustes razoáveis e muito semelhantes, no entanto, infere-se que os modelos não lineares explicam melhor os dados devido aos bons ajustes e baixos erros apresentados, sendo a adsorção por C.C. NaOH melhor explicado pelo modelo de pseudo-primeira ordem (0,910) e a adsorção por C.C. NaOH + CO_2 bem explicada por todos modelos (0,970 de R^2 para todos modelos). Os estudos de equilíbrio de adsorção demonstram que embora os dados experimentais sejam melhor ajustados pelos modelos lineares, os modelos não lineares explicam melhor os dados inferindo adsorção física para C.C. NaOH ($Q_m = 13,20$) e química para C.C. NaOH + CO_2 ($Q_m = 45,80$ e $E < 8$), corroborando os resultados da termodinâmica ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção possui valores de Q_{eq} muito próximos para ambos carvões, independente da temperatura (10,13 até 11,60 pra C.C. NaOH e 11,84 até 11,78 para C.C. NaOH + CO_2) e que esse é um processo espontâneo e de natureza física ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). Conclui-se que é possível agregar valor aos resíduos de semente de canola transformando-os em carvões ativados com elevadas capacidades de remoção de Cd^{2+} de águas, colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental desse sistema produtivo.

Palavras-chave: Adsorventes de biomassa, carvão de biomassa, adsorventes de canola, resíduos agrícolas, remoção de cádmio.

ABSTRACT

This work aimed to produce activated carbon chemically and physically from canola cake and to apply the activated carbon obtained in the sorption of Cd^{2+} ions from contaminated water. In order to do this, two carbons, carbon 1 (CC NaOH): canola cake activated with NaOH (1 mol L^{-1}) and subsequent burning for one hour in a controlled atmosphere (presence of N_2) and carbon 2 (CC NaOH + CO_2): pre-firing at 500°C , subsequent activation with NaOH (1 mol L^{-1}) and fresh firing for 1 h under controlled atmosphere (CO_2) at 750°C . The activated carbons were characterized for P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu, and Pb, and the thermal stability (TG/DTG), determination of infrared spectra (FTIR), pHPZC and scanning electron microscopy (SEM). Subsequent to this stage, adsorption studies were conducted, in which the ideal adsorbent dose and pH of the contaminated solution were determined, as well as kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Cd^{2+} adsorption. During the pyrolysis the K content was reduced and the contents of P, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe and Pb were increased in the activated carbons by modifying their surface functional groups (predominantly CHO, CH, OH, C = O) and pHPZC values (6.89 for C. in natura, 10.83 for C.C. NaOH and 9.84 for C.C. NaOH + CO_2). The surface of the activated carbons showed high and well distributed porosity, raising the surface area (± 540000 and 23000 X) and pore volume (± 20000 and 657 X) to C.C. NaOH and C.C. NaOH + CO_2 respectively and reducing around 20 % the pore diameter for both sorbents. Preliminary adsorption studies have shown that four grams of adsorbent are required to decontaminate one liter of Cd^{2+} contaminated solution and that pH did not influence the adsorption process. The ideal contact time between adsorbent and adsorbate was 100 min. The linear and nonlinear models showed reasonable and very similar adjustments, however, it is inferred that the nonlinear models better explain the data due to the good adjustments and low errors presented, being the C.C. NaOH adsorption better explained by the pseudo-first model (0.910) and C.C. NaOH + CO_2 adsorption well explained by all models (0.970 of R^2 for all models). The adsorption equilibrium studies show that although the experimental data are better adjusted by linear models, the nonlinear models better explain the data by inferring physical adsorption for C.C. NaOH ($Q_m = 13.20$) and chemical for C.C. NaOH + CO_2 ($Q_m = 45.80$ and $E < 8$), corroborating the results of thermodynamics ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). The thermodynamic parameters showed that the adsorption process has very close Q_{eq} values, regardless of temperature (10.13 to 11.60 for C.C. NaOH and 11.84 for 11.78 for C.C. NaOH + CO_2) and that this is a spontaneous and physical process ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). This study shows that it is possible to add value to the canola seed residues by transforming them into activated carbon with high capacity of Cd^{2+} removal from water, directly collaborating with the economic, social and environmental sustainability of this productive system.

Keywords: Adsorption, adsorbents, agricultural residues, mathematical modeling, toxic metals

1 INTRODUÇÃO

Embora a água seja o compartimento ambiental mais essencial para a sobrevivência dos seres vivos (SAMHAN et al., 2017), o crescimento populacional impulsiona a poluição desses recursos em consequência da alta demanda industrial e agrícola, para suprir as necessidades humanas (GAUTAM et al., 2014).

Dentre os poluentes que atingem o meio aquático, os metais tóxicos geram elevada preocupação (SILVA et al., 2018), pois são facilmente inseridos na cadeia alimentar, acumulando-se e bioacumulando nos tecidos dos seres vivos (BALKHAIR e ASHRAF, 2016), podendo provocar efeitos deletérios nesses organismos (RAJESHKUMAR e LI, 2018).

O cádmio (Cd^{2+}), por exemplo, é um metal pesado altamente tóxico que se acumula no sistema vivo e contamina o meio ambiente em consequência de atividades antropogênicas. A ingestão humana desse elemento ocorre por meio do consumo de tabaco ou pela ingestão de alimentos contaminados. Com baixa taxa de excreção, é comum seu armazenamento no fígado e nos rins (BRANCA et al., 2018), resultando em uma diversidade de efeitos tóxicos prejudiciais, tais como, danos cerebrais severos e efeitos neurotóxicos (MARINI et al., 2018),

Contudo, os crescentes níveis de poluição demandam a necessidade do gerenciamento da qualidade da água (SAMHAN et al., 2017). Por isso, nos últimos anos os pesquisadores têm buscado desenvolver tecnologias de baixo custo e ambientalmente adequadas para o tratamento de águas poluídas (GAUTAM et al., 2014), tentando encontrar maneiras de contornar tecnologias onerosas de adsorção, tais como o uso de carvão ativado comercial (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Nesse sentido, a geração de carvão a partir de resíduos agroindustriais tem se demonstrado uma boa alternativa para a sorção de alguns contaminantes de águas e é um meio de agregar valor a esses resíduos (KIM et al., 2019). Dentre os resíduos agroindustriais, os resíduos de canola (*Brassica napus* L.) têm ganhado destaque nos últimos anos, pois se trata de uma cultura em expansão em diversos países.

O interesse pela sementeira do grão é proveniente da boa aceitação no mercado, já que a canola se destaca como uma importante alternativa econômica, pois, é uma matéria-prima utilizada na produção de óleo para consumo humano e também na produção de biodiesel (PIZOLOTTO et al., 2018).

Com elevado teor de lipídios insaturados, o óleo produzido é de qualidade superior ao óleo derivado de outros grãos oleaginosos (GANESAN et al., 2018). O biodiesel produzido é

usado principalmente na mistura de diesel, reduzindo as emissões de carbono, melhorando a lubrificação e reduzindo o teor de enxofre no combustível (HASSAN et al., 2018).

Além dos benefícios trazidos pelo óleo dos grãos de canola, nos sistemas de rotação de culturas, os cultivos subsequentes ao da canola são beneficiados pela escarificação natural que as raízes da canola propiciam em camadas compactadas do solo (GROTH et al., 2018). Por isso, o uso de canola em muitas rotações adicionou uma ferramenta de gerenciamento extra para manter os lucros e controlar as ervas daninhas presentes nas culturas (MALIK, 2010).

Com todos os benefícios gerados pelo cultivo da canola, a produção tem sido elevada em muitos países, o que faz elevar também a quantidade de resíduos gerados (torta de canola). A torta da canola possui grande quantidade de proteínas, e geralmente é utilizada como aditivo na alimentação animal, finalidade que agrega pouco valor a esse resíduo (NEGA e WOLDS, 2018).

Uma das formas de explorar resíduos agroindustriais está relacionada à capacidade de alguns resíduos de serem utilizados como adsorventes alternativos na remoção eficiente de microcontaminantes em sistemas aquosos (FURLAN et al., 2018).

Embora os resíduos da canola já tenham sido avaliados como adsorventes *in natura* (BALARAK e MOSTAFAPOUR, 2016), não existem estudos da transformação desse resíduo em carvão ativado até os dias atuais.

A transformação de um resíduo em carvão ativado modifica a estrutura, a porosidade e eleva a área superficial do material precursor (KIM et al., 2019). Além da pirólise, as características dos carvões ativados podem ser positivamente influenciadas por ativações químicas e/ou físicas que podem ocorrer antes, durante ou após a pirólise (BERGNA et al., 2018). As ativações físicas geralmente são realizadas por meio da oxidação do material durante a pirólise, sendo comum o uso do vapor de água e do CO₂ (TADDA et al., 2016).

Já a ativação química é realizada pelo emprego de reagentes químicos, antes ou depois da pirólise; muitos autores têm estudado a ação de reagentes no material precursor, tais como o HCl (OLAOYE et al., 2018), ZnCl₂ (SANNI et al., 2017), H₂SO₄ (GUIZA et al., 2018), KOH (ALCARAZ et al., 2018) e H₃PO₄ (BASALEH e AL-MALACK, 2018). Esses estudos apontam que, geralmente, a eficiência de remoção dos contaminantes é superior para os materiais ativados quando comparados ao material *in natura*.

Por isso, com intuito de agregar valor aos resíduos provenientes da torta de canola, colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental destes sistemas produtivos, este trabalho objetiva desenvolver carvões ativados fisicamente e quimicamente

modificados a partir de resíduos de grãos de canola e, além disso, avaliar sua eficiência na remoção de Cd^{2+} de água contaminada, escolhendo também a melhor modelagem matemática para descrever os dados experimentais (cinética e equilíbrio).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os grãos de canola (Hyola 411) que deram origem aos carvões ativados, foram cedidos pela Universidade Estadual de Maringá (Maringá - PR). No Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon, os grãos de canola foram triturados, secos em estufa por 36 h para a extração de óleo por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C_6H_{14} , Nuclear) (IUPAC, 1985). Em seguida, os materiais foram secos por 48 h (a 60 °C) e a granulometria foi padronizada (peneiras de 14 e 65 mesh para partículas entre 0,212 a 1,40 mm).

Para as modificações químicas, a torta de canola *in natura* foi imersa em soluções ativadoras de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção de 1:10 (m v^{-1}) com agitação constante a 150 rpm durante 6 h a 60 °C. Em seguida, os adsorventes modificados foram lavados em água ultrapura até pH neutro e foram secos a 60 °C até peso constante.

Após à ativação, a pirolisação ocorreu em um forno tubular (ForteLab FT 1200 1Z), programado para elevar sua temperatura a 25 °C min^{-1} até atingir a temperatura requerida (750 °C ou 500 °C), dessa forma, a pirolisação completa com a rampa de aquecimento durou 1h30min. para 750 °C e 1h20min. para pirolisação de 500 °C conforme Figura 1.

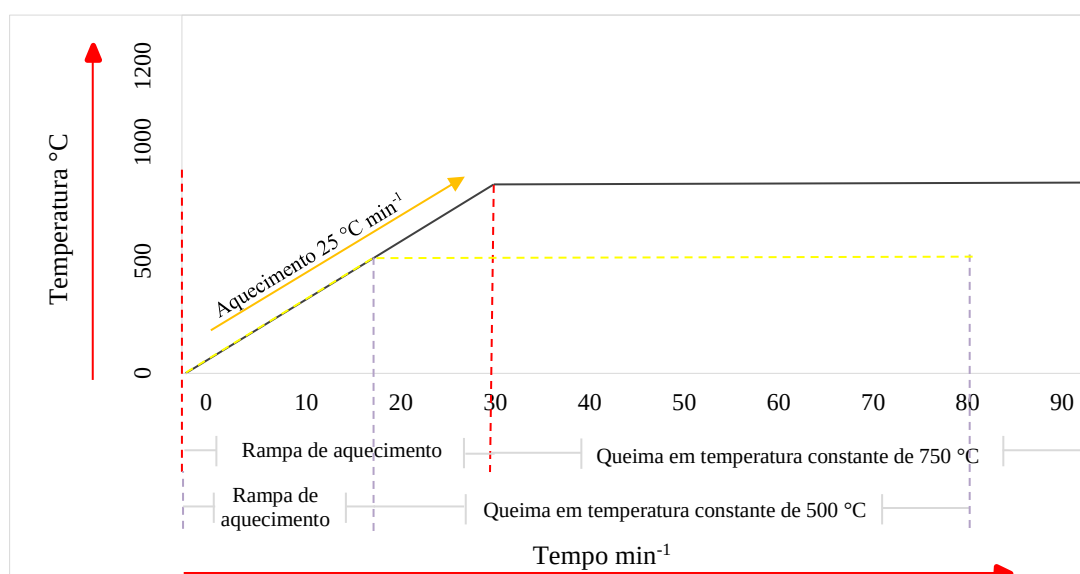


Figura 1 – Pirolisação dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola

O procedimento deu origem a dois materiais adsorventes que estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.

Material	Descrição de preparo
Carvão de Canola ativado com NaOH	Torta de canola ativada com NaOH (1 mol L ⁻¹) na proporção de 1:10 (p v ⁻¹) → secagem em estufa até peso constante → pirolisação controlada a 750 °C por 1 h na presença de nitrogênio (N ₂) → lavagem até pH neutro → secagem em estufa até peso constante
Carvão de Canola ativado com NaOH + CO ₂	Torta de canola pirolisada a 500 °C → ativação com NaOH (1 mol L ⁻¹) na proporção de 1:10 (p v ⁻¹) → secagem em estufa → pirolisação controlada a 750 °C por 1 h na presença de gás carbônico (CO ₂) → lavagem até pH neutro → secagem em estufa

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Os elementos químicos (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) com curvas padrões certificados para todos os metais (GBC 932 AA). Após a digestão nitroperclórica, o teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com Malavolta et al. (1997).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV), área superficial específica (ASE) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL) Londrina, Paraná.

A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva. Os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes foram determinados por meio de espectroscopia de infravermelho em um espectrômetro FTIR-8300 Fourier Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer) (FTIR), na região entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram pesados 0,5 g de cada material produzido e adicionadas 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) a 0,5 mol L⁻¹ com valores de pH entre 2,00 e 13,00 (pH ajustados com HCl e NaOH - 0,10 mol L⁻¹), totalizando 12 amostras por adsorvente. Após 4 h de agitação (200 rpm), foram obtidos os valores finais de pH. Foi então determinada a variação de pH (Δ pH) ocorrida durante o processo (pH final – pH inicial). Ao plotar os dados, o pH_{PCZ} correspondeu ao valor no qual a variável dependente (Δ pH) ultrapassou o valor da variável independente, quando ela é igual a zero (pH inicial) - metodologia adaptada (MIMURA et al., 2010).

A estabilidade térmica (termogravimetria) dos adsorventes foi realizada na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) *campus* Toledo por um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), no qual as amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com vazão de 20 ml min⁻¹.

A área superficial específica (ASE), o volume e o tamanho de poros dos materiais adsorventes foram determinados utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 50,00 mg dos materiais foram aquecidos a 200 °C, sob vácuo, por aproximadamente 4 h, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e volume de poros foram calculados pelo padrão Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o tamanho de poros foram obtidos pelo método Barrett – Joyner – Halenda (BJH), descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria

Modelos BET e BJH		
BET (BARRET e JOYNER DE ALENDA, 1951, adaptado).	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} \right] - 1} = \frac{c - 1}{vmC} + \left(\frac{p_0}{p} \right) + \left(\frac{1}{vmC} \right)$	<i>p</i> e <i>p</i> ₀ são o equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes á temperatura de adsorção, <i>v</i> é a quantidade de gás adsorvido e <i>vm</i> 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> _l é o volume molar do líquido, <i>R</i> é a constante universal do gases, <i>T</i> é a temperatura (77K), <i>rm</i> é o raio do menisco, e <i>p/p</i> ₀ é a pressão relativa
BJH (BRUNAUER, EMMET E TELLER, 1938, adaptado).	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_l}{RT} + \frac{1}{rm}$	

2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais

Para verificação das condições da dose de adsorvente e pH ideais para a adsorção foi usado o delineamento central composto rotacional (DCCR). Foram utilizadas cinco doses de adsorvente, cinco valores de pH e 4 repetições no valor central – 750,00 mg L⁻¹ com pH 5,00 conforme descrito por Conradi Jr et al. (2019). Utilizou-se volumes fixos (50 ml) de solução contaminada (10,00 mg L⁻¹ Cd²⁺) por sal de nitrato de cádmio [Cd(NO₃)₂4H₂O] com pH ajustado por soluções de HCl ou NaOH (0,10 mol L⁻¹).

Os erlenmeyers contendo as soluções contaminadas e os carvões ativados foram agitados durante 90 min. em *dubnoff* (200 rpm à 25 °C). As concentrações finais de Cd²⁺ foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama).

A partir da concentração final de Cd²⁺, foram construídos gráficos de superfície de reposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual: *Q*_{ads} é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente (mg g⁻¹), *m* é a massa dos adsorventes (g), *C*₀ corresponde à concentração inicial dos íon na solução (mg L⁻¹), *C*_f é a concentração do íon em solução (mg L⁻¹) e *V* é o volume de solução utilizado (L).

2.4 Mecanismo cinético de adsorção

Com base nos melhores resultados da dose de adsorvente e pH obtidos, foi determinado o tempo ideal do processo de sorção dos metais. Para isso, 50 mL de soluções (10 mg L⁻¹) em pH 5,00 contendo 200,00 mg dos adsorventes foram agitados em 12 intervalos de tempo (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos).

Após agitação, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada (EAA/chama). Para verificar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foram utilizados os modelos lineares e não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, conforme representado na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos cinéticos de adsorção

Modelos cinéticos de adsorção			
Modelo	Linear	Não linear	variáveis
Pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2004)	$\log (Q_{eq} - Q_t) =$ $\log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t$	$Q_t = Q_{eq} (1 - \exp(-K_1 t))$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹): constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.
Pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999; MIMURA et al., 2010)	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}} + \frac{1}{Q_{eq}} \times t$	$Q_t = \left(\frac{K_2 (Q_{eq}^2 - 0,5t)}{1 + (K_2 (Q_{eq}^2 - 0,5t))} \right)$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹): constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.
Elovich (HO e MCKAY, 2004; NASCIMENTO et al., 2014)	$Q_{eq} = A + B \ln t$	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente. A : constante de velocidade de quimissorção inicial (g mg ⁻¹ h ⁻¹). B : indica o número de sítios ativos adequados para a adsorção (g mg ⁻¹).
Difusão Intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963)	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_d : constante de difusão intrapartícula (g mg ⁻¹ min ^{-1/2}). C : espessura do efeito da camada limite (mg g ⁻¹).

2.5 Equilíbrio de adsorção

A partir dos resultados obtidos, pelo teste de influência da concentração inicial, as isotermas de adsorção foram determinadas por modelos matemáticos lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Dubnin-Radushkevich e Sips, respectivamente de acordo com os modelos lineares e não lineares descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos de equilíbrio de adsorção			
Modelo	Linear	Não linear	variáveis
Langmuir (Langmuir 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	$Q = \left(\frac{Q_m K_L C}{(1 + K_L \times C)} \right)$	C_e ou C_{eq} : concentração no equilíbrio, Q_e ou Q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K_L ou $q_m b$ e C_m : refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C_m ou q_m : capacidade máxima de adsorção, K_L ou $q_m b$: forças de interação adsorvente-adsorvente
Freundlich (Freundlich 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_{eq}$	$Q = K_f C \times \frac{1}{n}$	C_{eq} : concentração no equilíbrio, q_{eq} : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_f e n : parâmetros de Freundlich.
Dubinin-Radushkevich (Dubinin e Radushkevich 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B d \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right)$	$Q = Q_s \left(\exp(-Bd) \left(RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C} \right) \right) \right)^2 \right)$	Q_{eq} : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d : capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d : coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), ϵ : potencial de Polanyi, R : constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T : temperatura (K), C_{eq} : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L^{-1}).
Sips (Sips 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{\max} - Q_{eq}} \right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	$Q = Q_{\text{sat}} K C^{n/(1+K C^n)} + C$	Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), $Q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g^{-1}), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

2.6 Eficiência de adsorção e dessorção (%)

Para calcular a eficiência de adsorção e dessorção foram levados em consideração os resultados da dose de adsorvente, pH e tempo ideal obtido nos testes anteriores. Dessa maneira, foram agitados 200,00 mg de adsorvente em 50 mL de solução com 10 diferentes concentrações de solução monoelementar de Cd^{2+} (5,00; 20,00; 40,00; 60,00; 80,00; 100,00; 120,00; 140,00; 160,00 e 200,00 mg L^{-1}), o experimento foi realizado com pH 5,00, por 40 min, rotação de 200 rpm e 25 °C. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A Q_{ads} foi calculada conforme Equação 2 e a porcentagem de remoção dos metais calculada conforme a Equação 3:

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

na qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_f é a concentração final do íon (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}).

Os adsorventes foram secos em estufa a 60 °C por 24 h. A massa do adsorvente obtida após a secagem juntamente com 50 mL de solução de HCl (0,1 mol L^{-1}) foi agitada durante 40 min (200 rpm à 25°C). A concentração final foi determinada e a dessorção foi calculada conforme a Equação 3:

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) são as concentrações desorvidas pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.7 Influência da temperatura

Para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram agitados 200,00 mg dos materiais adsorventes em 50 mL de solução contaminada ($50,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd^{2+}), com pH 5,00, rotação de 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55°C).

A partir dos resultados, calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS), conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos utilizados para o mecanismo de adsorção.

Parâmetros termodinâmicos		
Energia livre de Gibbs (ΔG) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\Delta G = -RT \ln K_d$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). T é a temperatura utilizada no experimento (K).
Variação de entalpia (ΔH) e Variação de entropia (ΔS) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). T é a temperatura utilizada no experimento (K).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

3.1.1 Caracterização química

A caracterização dos elementos totais presentes no C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 , encontra-se na Tabela 6. Observa-se que os teores totais de K diminuíram nos carvões ativados em relação ao material precursor. Observa-se também, que os teores de P, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe e Pb apresentaram maiores concentrações nos carvões em relação ao material *in natura*, Cd^{2+} e Cr se mantiveram abaixo dos limites de quantificação.

Tabela 6 – Caracterização dos elementos químicos totais no material precursor (MP) e nos carvões ativados provenientes dos resíduos de canola

Adsorvente	K	P	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	----- g kg ⁻¹ -----					----- mg kg ⁻¹ -----					
MP	15,50	1,83	6,60	5,60	16,00	91,00	85,00	243,00	< LQ	21,00	< LQ
C.C. NaOH	1,20	3,48	22,65	12,45	23,00	352,00	507,00	1489,00	< LQ	36,00	< LQ
C.C. NaOH + CO_2	8,80	6,74	17,55	12,50	30,00	360,00	259,00	711,00	< LQ	39,00	< LQ
	% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao C. <i>in natura</i>										
C.C. NaOH	-92,26	190,16	343,18	222,32	143,75	386,81	596,47	612,76	0,00	171,43	0,00
C.C. NaOH + CO_2	-44,33	368,31	265,91	223,21	187,50	395,60	304,71	292,59	0,00	185,71	0,00

MP: Material precursor., LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg^{-1}); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg^{-1}).

Alterações no material precursor podem ocorrer durante a ativação com o NaOH, sem que ocorra a pirólise, como pode ser observado nos estudos de Schwantes et al. (2018) e Coelho et al. (2018) que ativaram cascas de pinus e cascas de castanha de caju respectivamente, e obtiveram um material ativado com características distintas do material precursor utilizado (sem que ocorresse a transformação em carvão).

Isso é possível pois o NaOH é uma base que, quando dissociada em água, libera íons hidroxila (OH^-), constituindo uma base forte com alto poder corrosivo, esse poder de corrosão destrói e/ou modifica os materiais que entram em contato com essa base (SILVA, 2012).

Embora as reações químicas que ocorrem durante o processo de carbonização não sejam bem conhecidas (BERGNA et al., 2018), há alguns estudos, como os de Lillo-Ródenas et al. (2003), descrevem que a reação química entre o carbono e metais alcalinos, como o Sódio (Na) proveniente no NaOH, produzem carbonatos de metal, hidrogênio e metal. Já o uso do CO_2 pode elevar a quantidade de elementos devido ao menor teor de cinzas formado durante a pirólise (PALLARÉS et al., 2018).

Maiores concentrações de elementos químicos nos carvões ativados ocorrem também pelo elevado ponto de ebulição desses elementos. Nesse caso, a elevada temperatura não teria sido suficiente para reduzir os mesmos nos carvões, concentrando-os durante a pirólise.

Após a ativação, o material é submetido à pirólise em alta temperatura e, nessas condições, a maioria das substâncias orgânicas são degradadas e perdidas na forma de gases e líquidos, deixando um material com alta pureza de carbono (LATIFF et al., 2016) e concentrações de materiais inorgânicos que não foram volatilizados (PALLARÉS et al., 2018).

O ponto de ebulição de muitos elementos presentes no material precursor é extremamente elevado e isso pode ter influenciado sua concentração no carvão ativado em relação ao material *in natura*. O NaOH, que foi utilizado como material ativador no presente estudo, é um bom exemplo, possuindo ponto de ebulição de 1390°C (SILVA, 2012).

Os estudos de Pallarés et al. (2018), que produziram carvão proveniente de palhada de cevada ativada com CO_2 e vapor, demonstraram concentrações mais elevadas de P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn e Fe, nos carvões ativados em relação ao material precursor, os autores justificam que esse é um fato comum e ocorre devido as degradações promovidas pela temperatura de pirólise.

Pallarés et al. (2018) observaram ainda que o teor de K nos carvões produzidos foi mais elevado em relação ao material *in natura*, resultado também observado por Zhang et al. (2018)

ao produzirem Biochar proveniente de esterco de Iaqué, resultados que se contrapõem ao resultado obtido no presente estudo, no qual ocorreu redução do teor de K.

Dessa forma, acredita-se que a perda de K não tenha ocorrido em decorrência da pirólise, mas sim pela solubilização de grupos orgânicos durante as ativações com NaOH, efeito também observado por Coelho et al. (2018) na ativação de cascas de castanha de caju com NaOH e por Schwantes et al. (2016) na ativação de cascas de mandioca com o uso do mesmo reagente.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂ foram observadas nas ampliações de 100, 3000 e 10000 vezes (Figura 2 A-F). É possível observar que as estruturas superficiais dos carvões ativados são bastante porosas, com poros bem formados e desenvolvidos.

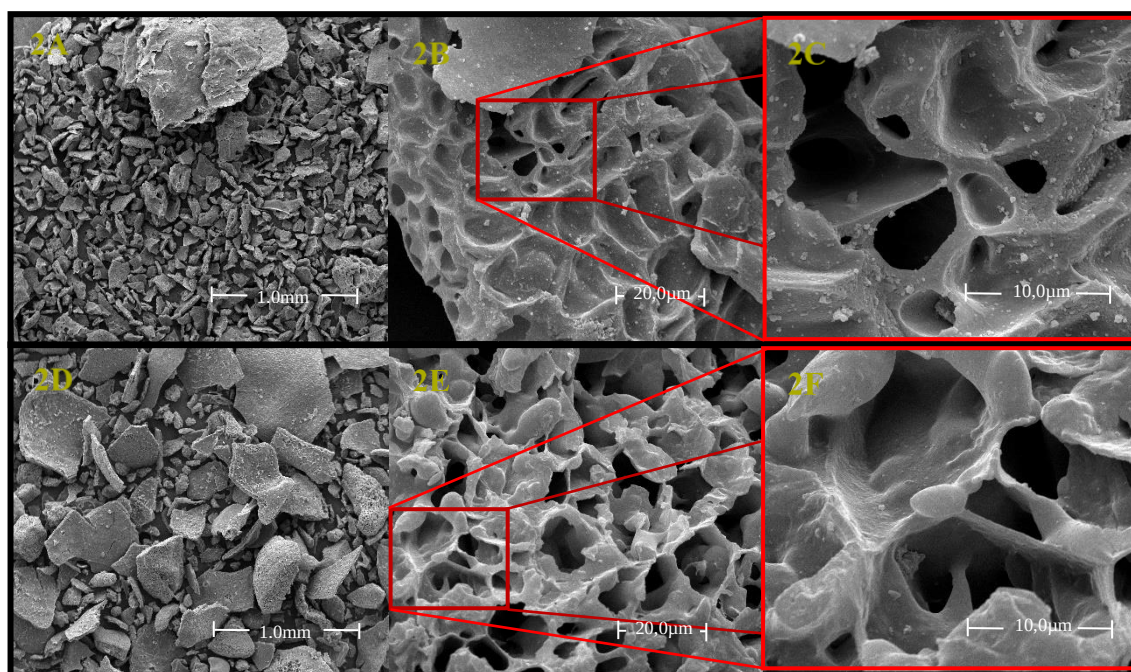


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (C.C. NaOH) 100 (2A), 3.000 (2B) e 10.000 vezes (2C) e para o carvão ativado com NaOH e com CO₂ (C.C. NaOH + CO₂) com ampliação 100 (2D), 3.000 (2E) e 10.000 vezes (2F).

No entanto, os poros do C.C. NaOH + CO₂, que também foram ativados, com CO₂, se demonstram mais abertos e desenvolvidos em relação aos poros do C.C. NaOH, isso pode ser resultado da ativação física com esse gás. Em semelhante caso, nos estudos de Latiff et al. (2016), poros grandes e bem desenvolvidos foram encontrados na superfície de carvões provenientes de sabugo de milho ativados de forma combinada por KOH e CO₂, formando

elevada área de superfície e elevada presença de mesoporos, com porosidade e área superficial bastante elevada em relação ao material precursor.

Diante disso, é possível inferir que o aumento da área superficial pode ser atribuído à liberação de componentes voláteis após o tratamento térmico e que a presença de CO_2 pode acelerar e elevar a degradação do precursor, aumentando o tamanho dos poros, o que pode, nesse caso, diminuir a área superficial (Le VAN e LUONG, 2014). Tal fato explica o motivo pelo qual a área superficial é maior para C.C. NaOH em relação ao C.C. NaOH + CO_2 .

3.1.3 Porosimetria dos adsorventes (BET e BJH)

As isotermas de adsorção e dessorção de BET para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 possuem o objetivo de determinar a Área Superficial Específica, bem como, o volume e o diâmetro de poro (Figura 3).

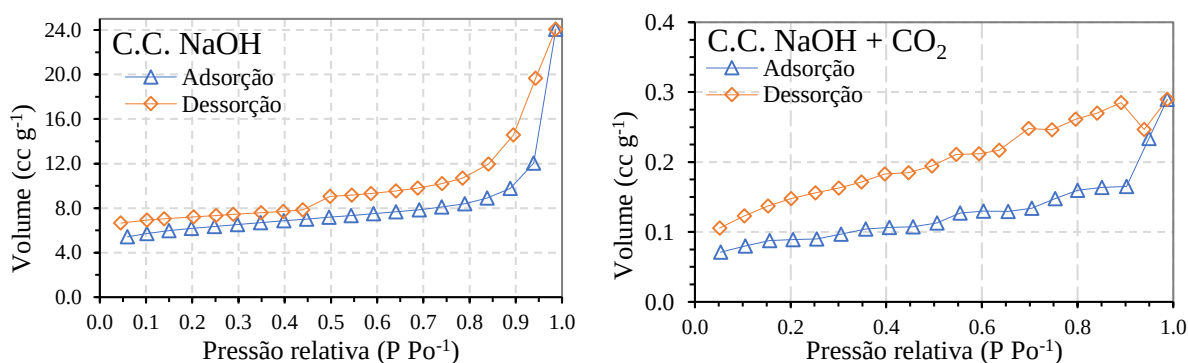


Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

A área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros dos carvões ativados provenientes de resíduo de canola (C.C. NaOH + C.C. NaOH + CO_2) estão representados na Tabela 7.

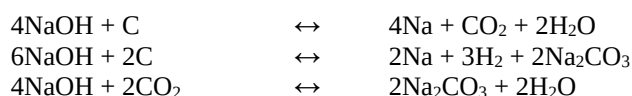
Tabela 7 – Área superficial, volume e diâmetro de poros para os adsorventes provenientes do resíduo da canola

Parâmetros	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro dos poros (nm)
C. <i>in natura</i>	0,194	0,001	8,487
C.C. NaOH	104,700	0,152	1,698
C.C. NaOH + CO_2	44,200	0,005	1,546
% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao C. <i>in natura</i>			
C.C. NaOH	53969,08	20132,45	-79,99
C.C. NaOH + CO_2	22783,51	657,22	-81,78

Observa-se na Tabela 7 que ambos os carvões ativados resultaram em maior área superficial, maior volume de poros e menor diâmetro de poros do que o C. *in natura*. A área superficial é elevada durante a pirolisação devido à liberação de componentes voláteis durante o tratamento térmico (Le VAN e LUONG, 2014), pois carbonização do material impregnado com NaOH acelera e eleva a degradação térmica e o processo de volatilização,

consequentemente, ocorre o melhor desenvolvimento dos poros, elevando a área de superficial (YORGUN e YILDIZ, 2015).

A própria ativação química com NaOH induz à fragmentação e solubilização da lignina e da hemicelulose, isso ocorre devido à presença de íons hidroxila, que são mais amorfas e menos polimerizadas do que o componente celulósico (JOHNSON et al., 1999). Além disso, quando o CO₂ é adicionado no material ativado com NaOH, ocorrem várias reações que são responsáveis por formar novos poros e tornar os poros mais abertos (ALFATAH et al., 2015). As reações que ocorrem durante esse processo estão descritas a seguir (ALFATAH et al., 2015):



No presente estudo, ambos os carvões ativados com NaOH possuem predominância de microporosos, resultados que se assemelham aos de Le Van e Luong (2014), em seus estudos sobre carvões de cascas de arroz ativados com NaOH em quatro diferentes temperaturas, observando que todos os carvões ativados tinham uma quantidade apreciável de microporos.

3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR no intervalo de 400 - 4000 cm⁻¹ para os carvões provenientes de resíduo de canola (C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂) estão representados na Figura 4 e demonstram a existência de grupos funcionais aniônicos (carboxílico, hidroxilas e aminas) sobre a superfície do adsorvente.

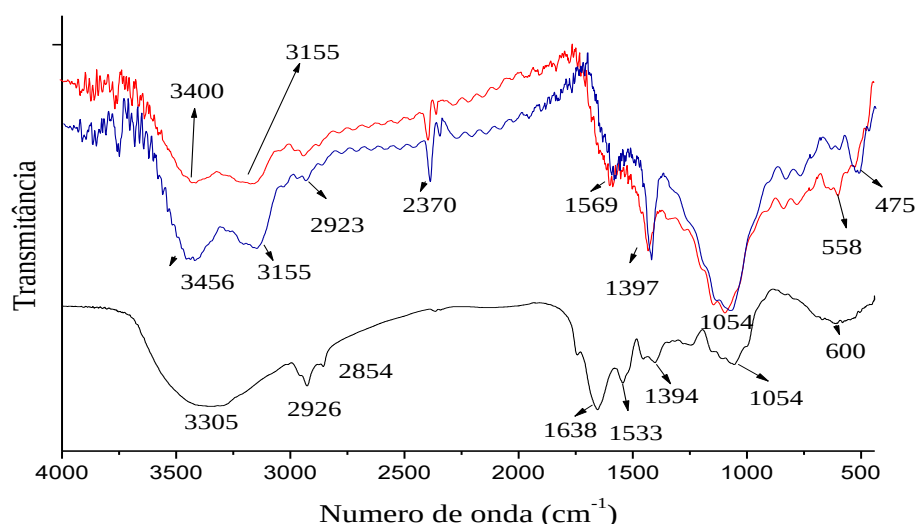


Figura 4 – Espectros de Infravermelho do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂

A Tabela 8, a seguir, fornece uma descrição detalhada das frequências espectrais da canola *in natura* e dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola, a partir da

qual é possível observar a formação de novos grupos funcionais nos carvões ativados e o desaparecimento de bandas existentes na canola *in natura*.

Na canola *in natura* foram encontrados grupamentos funcionais semelhantes aos encontrados por Dhabhai et al. (2013b), que também avaliaram resíduos de canola *in natura* como adsorvente. Os autores também observaram alongamento -CH (banda 2926 e 2854), que são explicados pela presença de carboidratos que possuem -CH em sua composição (DHABHAI et al., 2018), e bandas largas entre 3300-3450 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a), indicando a presença de proteínas (STUART, 2007). Esse fato era esperado, pois a torta de canola é considerada uma fonte proteica, devido ao elevado teor de proteína bruta em sua composição (XIN e YU, 2013).

Bandas com comprimento de onda acima de 1909 foram encontradas apenas no material *in natura*. Comportamento semelhante também foi observado por Angin e Şensöz (2014), que compararam a torta da colza com biocarvões produzidos a partir desse material e constataram que as bandas na região entre 1250 – 1800 cm^{-1} (alcanos e aromáticos) desapareceram completamente devido a pirolisação. Nos carvões ativados produzidos no presente estudo, foram observadas bandas nesse comprimento de onda, mas em comprimentos de onda diferentes dos encontrados na canola *in natura*.

Tabela 8 - Espectros de FTIR encontrados na canola *in natura* e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola

Banda	Possíveis grupos funcionais
3456, 3400 e 3305 3140 e 3155	A banda larga encontrada entre 3300-3450 cm^{-1} é atribuída ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a). Indicando a presença de proteínas na torta de canola (STUART, 2007; SHI et al., 2016). Bandas de FTIR encontradas entre 3700 e 3100 cm^{-1} indicam ligações OH (grupo hidroxila) presentes em celulose (HISHIKAWA et al., 2010; SHI et al., 2016).
2925, 2926, 2854, 2373 e 2370	Bandas na faixa de 2360 – 2931 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento -CH (DHABHAI et al., 2013b). Indicando a presença de ceras (STUART, 2007)
1.771	As bandas com comprimento de onda entre 1.830 e 1.650 indicam ligações do tipo C=O (ROCHA, 2006), ligado a presença de ésteres (QUEIROZ et al., 2014)
1638, 1569, 1533, 1397 e 1394	As bandas na faixa de 1149 a 1689 cm^{-1} podem estar relacionadas aos alongamentos de N-H, C-O e C=O (NAKAMOTO, 2008). Além disso, as bandas 1638, 1533 e 1.394 indicam presença de resina e proteína, e a banda 1394 ainda indica a presença de óleos (STUART, 2007),
1054	As bandas em 1.050 – 1.100 cm^{-1} são atribuídos a C-H-O que estão presentes nos carboidratos, como celulose e hemicelulose (CHUNDAWAT et al., 2007). Bandas características no número de onda de 1054 cm^{-1} indicam a presença de lignina (ADAPA et al., 2010). Podendo ainda estarem associados a presença de óleos (STUART, 2007).
979, 977 e 976	As bandas intensas entre 900 e 1250 cm^{-1} estão relacionadas a C-O-C (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Ambos indicam a presença de óleos (STUART, 2007)
798, 741 e 600	As bandas observadas entre 600 e 900 cm^{-1} correspondem as vibrações de alongamento C-H aromáticos que indicam a presença de hidrogênio aromático (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Uma pequena banda em 898 cm^{-1} é proveniente do alongamento anular anti-simétrico de celulosas amorfas (DHABHAI et al., 2013a). Dentre essas as bandas abaixo de 750 cm^{-1} indicam presença de óleos (STUART, 2007).
558, 469	469 cm^{-1} está relacionada com as vibrações características dos grupos Si-O (LÍBANO et al., 2012).

Além disso, para esses autores, as bandas de 600 à 900 cm^{-1} correspondem à vibrações de alongamento C-H que indicam a presença de hidrogênio aromático adjacente na amostra de Biochar, que não apareceram nas amostras de biomassa da colza (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Esse comportamento também observado no presente estudo, quando comparados os carvões de resíduos de semente de canola e o material *in natura*. Tais semelhanças podem estar ligadas ao fato de a colza ser a precursora da canola (NATH et al., 2016).

Outro fator a ser observado é que algumas bandas criadas nos carvões, embora não estivessem presentes no material *in natura*, ainda indicam a presença de compostos que estavam presentes inicialmente no material *in natura*, por exemplo: presença dos comprimentos de onda 1394 e 1054 na canola *in natura*, e 1385 e 779 nos carvões ativados, inferindo presença de óleos e ceras em ambos materiais. A banda forte e larga que permitiu a inferência de presença de proteína no material *in natura* desapareceu completamente nos carvões (comprimento de onda = 3305), mas nestes, as proteínas foram evidenciadas nos carvões pelo comprimento de onda 1385 (STUART, 2007).

3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa dos adsorventes C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 . As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 5.

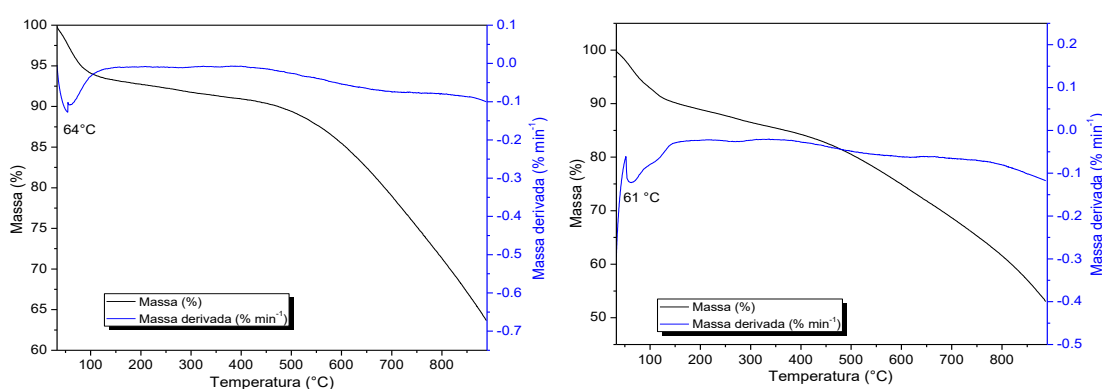


Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os carvões ativados provenientes do resíduo da canola

De acordo com a Figura 5, é possível observar um pico de perda de massa que ocorre entre 64 °C (C.C. NaOH) e 61 °C (C.C. NaOH + CO_2), fato que está ligado principalmente à perda de água, que possui relação direta com a higroscopicidade dos carvões ativados (capacidade de reter água em sua superfície), podendo ainda ter relação com a presença de grupos funcionais de oxigênio, nos quais as ligações de hidrogênio ocorrem entre a água e a superfície dos carvões (PEGO et al., 2019).

Após o primeiro pico não foram detectados outras perdas de massa no carvão ativado, inferindo que o material celulósico e hemicelulósico, comum em resíduos agrícolas, foi perdido durante a pirolisação (YAN et al., 2019).

3.1.6 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Após o tratamento com as soluções modificantes, pode-se observar na Figura 6 que o ponto de carga zero para a C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 foi respectivamente 9,84 e 10,83. Observa-se que o pH_{PCZ} dos carvões ativados sofreu influência do reagente ativador, demonstrando-se alcalino para ambos carvões. Esses valores de pH_{PCZ} estão associados com o poder de alcalinização da solução modificante.

Na adsorção de contaminantes por carvões ativados, o pH do meio também é um fator importante, pois a alteração do pH altera o balanço químico dos grupos iônicos presentes no adsorvente, influenciando a interação eletrostática (RIBEIRO et al., 2017). A propriedade de troca iônica dos adsorventes geralmente depende de sua carga de superfície líquida, pois o pH_{PCZ} dos adsorventes especifica o potencial químico dos grupos funcionais da superfície sólida do carvão ativado (KHANDAKER et al., 2018).

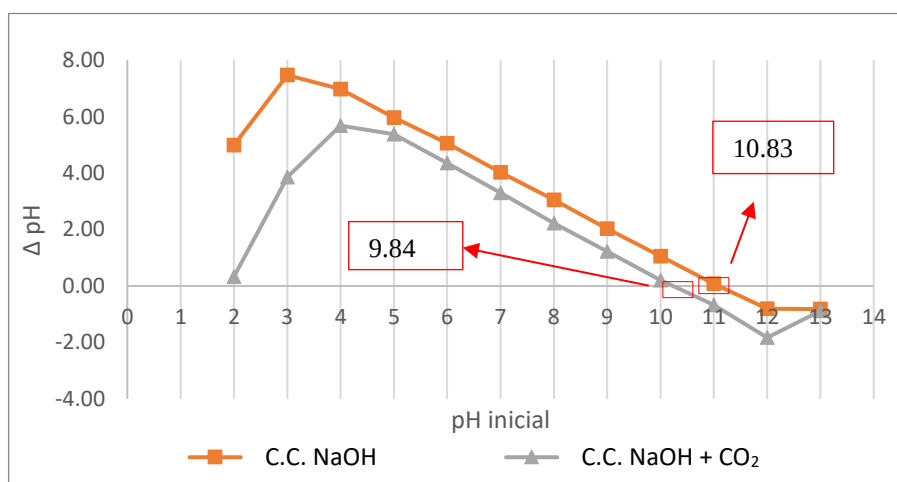


Figura 6 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões provenientes do resíduo de canola C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2

Nestes casos, quando o pH da solução for $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente será eletronegativa, característica essa que favorece a adsorção de cátions metálicos como Cd^{2+} . Quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente será eletropositiva (RIBEIRO et al., 2017), e isso provoca repulsão eletrostática, na qual íons H^+ competem efetivamente com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície diminuindo a eficiência na adsorção (FERREIRA et al., 2018).

Os valores de pH_{PCZ} obtidos para os carvões C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂ foram respectivamente 10,83 e 9,84. Dessa forma, em valores de pH da solução inferiores a esses valores de pH_{PCZ} , as superfícies dos adsorventes seriam carregadas positivamente, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto em valores de pH da solução mais altos, as superfícies seriam carregadas negativamente, favorecendo a adsorção de cátions (RIBEIRO et al., 2017).

Nos estudos de Ribeiro et al. (2017), os autores observaram que em pH mais elevado a adsorção de corante era reduzida e que em pH's considerados mais baixos ocorria maior protonação nas superfícies dos adsorventes, favorecendo a remoção do ânion em solução (corante). Khandaker et al. (2018) que produziram carvão de bambu ativado oxidado com O₂, verificaram que o pH_{PCZ} do carvão ativado produzido era de 9,80 e explicaram que este resultado sugere que a superfície do adsorvente é caracterizada por cargas positivas em pH's abaixo do valor de pH_{PCZ} .

3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e efeito do pH

Os resultados da análise multivariável do delineamento central composto rotacional (DCCR) realizados para verificar a influência entre as variáveis estudadas na quantidade de íons de Cd²⁺ adsorvido pelos carvões provenientes de resíduos de canola (C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂) estão descritos na (Tabela 9).

Tabela 9 – Análise de Variância (ANOVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola (C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂)

FV	GL	----- Cd ²⁺ -----	
		C.C. NaOH	C.C. NaOH + CO ₂
Massa (L)	1	1,761**	1,761**
Massa (Q)	1	0,386**	0,386**
pH (L)	1	0,000	0,000
pH (Q)	1	0,008	0,008
Massa x pH	1	0,000	0,000
Resíduos	6	0,095	0,095
Total	11		

*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010). ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

De acordo com a Tabela 9, ocorreu diferença significativa ao nível de 5% de significância para a variável dose de adsorvente em todos os adsorventes e íons estudados. As menores doses de adsorvente utilizadas (4 g L⁻¹) resultaram em maiores taxas de adsorção de Cd²⁺ para ambos os carvões ativados (C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂).

Dessa forma, para estudos de equilíbrio, padronizou-se a utilização de 4 g L⁻¹ de cada carvão ativado produzido. A escolha é justificada também pelo fato de as maiores doses de

adsorventes utilizadas no presente estudo (25 g L^{-1}) resultarem em menores taxas de remoção de Cd^{2+} . Dessa forma, o acréscimo de Q_{eq} ocorreu sempre inversamente a redução das doses.

O comportamento observado ocorre porque a utilização de dosagens elevadas pode resultar em aglomerações de partículas, diminuindo a área superficial que entra em contato com os íons do metal. Assim, menores concentrações de carvão ativado inferem em disponibilidade de um maior número de sítios ativos (PADMAVATHY et al., 2016).

Contudo, após atingir a dose de adsorvente que resulta na adsorção máxima do contaminante, se a dose continuar aumentando, as taxas de adsorção diminuem, formando assim uma região de máxima remoção (NOVAES et al., 2017). Embora no presente estudo a região de máxima não tenha sido evidenciada (Figura 7), as menores doses sempre resultaram melhores rendimentos de remoção (Tabela 9 e Figura 8).

Pode-se observar nos Gráfico de Pareto, de acordo com a Figura 7, a evidência de que há significância entre as variáveis estudadas, dose de adsorvente e pH. Ou seja, conforme se altera o valor das massas de adsorvente e pH da solução, tende-se a alterar a quantidade adsorvida de metal pelo adsorvente *in natura* e modificados quimicamente.

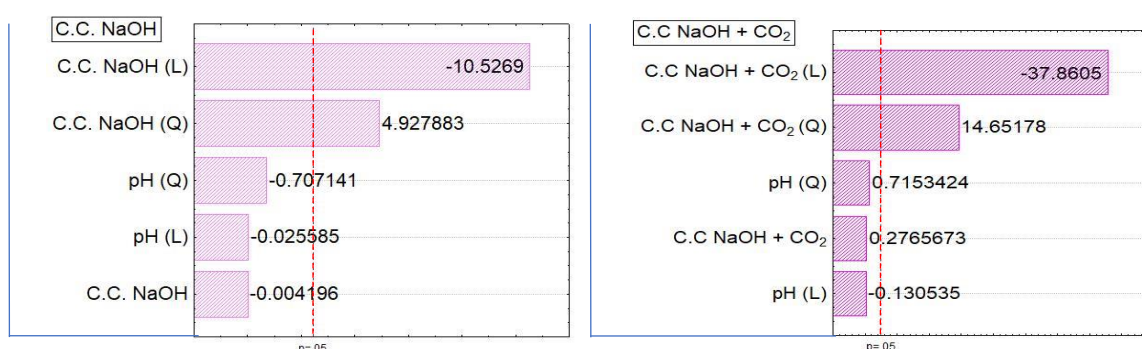


Figura 7 – Gráficos de Pareto obtidos no planejamento DCCR para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução na adsorção de Cd^{2+}

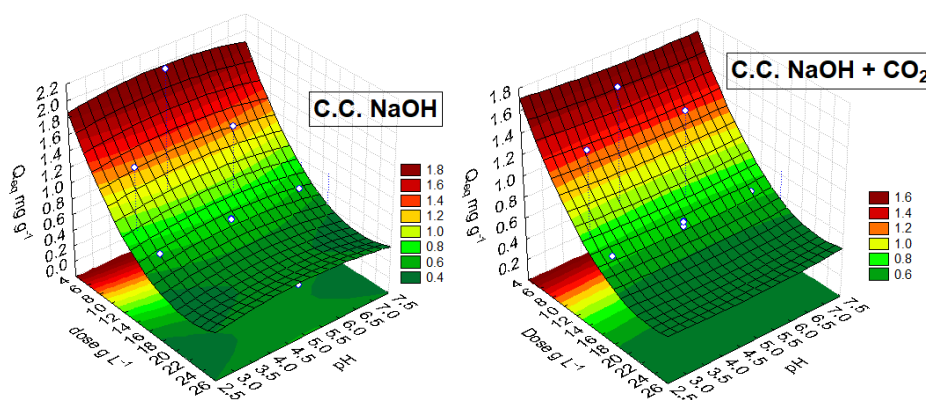


Figura 8 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Cd^{2+} .

As equações de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) dos íons de Cd^{2+} pelos carvões modificados quimicamente estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) dos íons de Cd^{2+} pelos carvões modificados quimicamente

Carvão	Q_{ads}	R^2
	Cd^{2+}	
C.C. NaOH	$2,307 + 0,177x - 0,018x^2 - 0,214y + 0,005y^2 - 0,000xy$	0,924
C.C. NaOH + CO_2	$2,395 - 0,049x + 0,0042x^2 - 0,162y + 0,003y^2 + 0,000xy$	0,993

Q_{ads} : Quantidade adsorvida ($mg\ g^{-1}$); R^2 : coeficiente de determinação.

3.3 Mecanismo cinético de adsorção

A Figura 9 apresenta o efeito do tempo o de contato dos íons de Cd^{2+} em função dos adsorventes C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

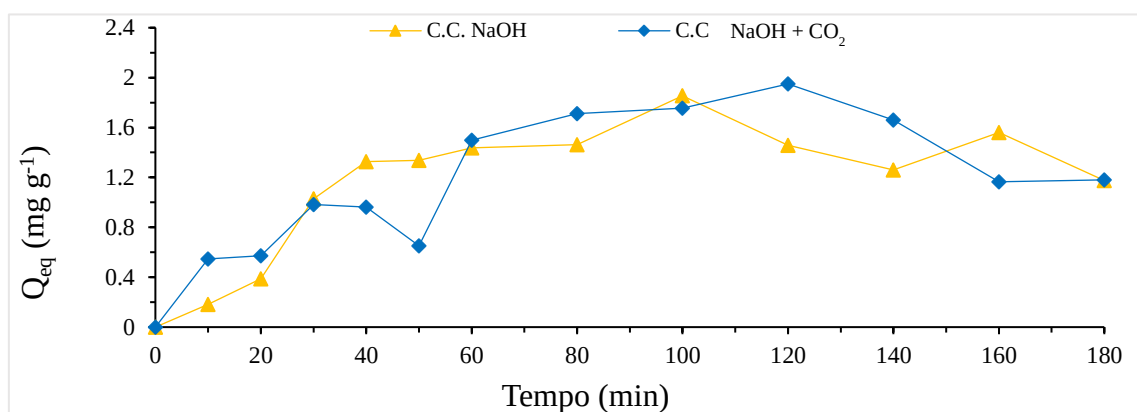


Figura 9 – Tempo de contato do C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 na remoção dos íons metálicos de Cd^{2+} .

Observa-se que o Q_{eq} variou durante o período avaliado, ou seja, não ocorreu equilíbrio na adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 em função do tempo. Os dados experimentais foram submetidos aos modelos cinéticos lineares e não lineares de adsorção, permitindo a interpretação do impacto da distribuição dos erros, dessa forma, é possível escolher qual tipo de regressão (linear e não linear), se adequa melhor aos dados experimentais (KAJJUMBA et al., 2018). Os modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula para a adsorção de íons de Cd^{2+} pelos os carvões C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 estão descritos na Tabela 11 e Figura 10.

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{eq(exp.)}$) obtidos no estudo de adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich		
		K_1 (min^{-1})	$Q_{eq(cal.)}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	$Q_{eq(cal.)}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	A ($mg\ g^{-1}\ h^{-1}$)	B ($g\ mg^{-1}$)	R^2
Cd	C.C. NaOH	-0,013	2,375	0,898	-0,188	1,321	0,922	2,145	1,478	0,830
	C.C. NaOH + CO_2	-0,012	2,257	0,973	0,026	2,331	0,931	2,633	1,117	0,776
Difusão intrapartícula										
		----- K_{id} -----			----- C_i -----			----- R^2 -----		
		(g $mg^{-1}\ min^{-1/2}$)			(mg g^{-1})					
		Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C
Cd	C.C. NaOH	2,455	3,060	-4,366	14,904	-13,209	17,824	0,872	0,856	0,828
	C.C. NaOH + CO_2	7,826	7,826	-2,103	0,966	-4,052	15,158	0,792	0,896	0,970

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem; A : constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial; B : número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção; R^2 : coeficiente de determinação ajustado; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite.

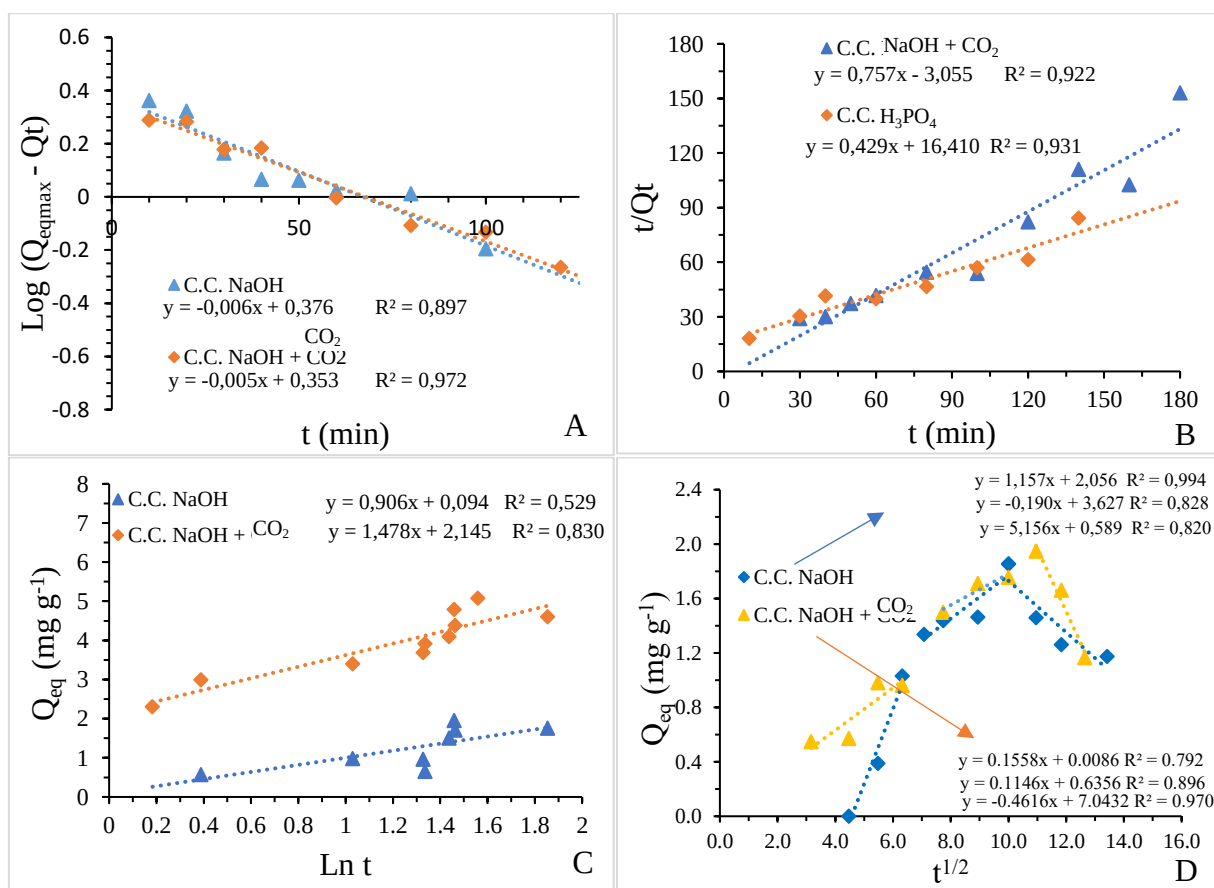


Figura 10 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

Na Tabela 12 e na Figura 11 estão apresentados os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula, por meio dos quais foram obtidos bons ajustes dos dados experimentais, com valores de $Q_{eq(Exp.)}$ e o $Q_{eq(Calc.)}$ próximos entre si.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q_{eq}) obtidos no estudo de adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2

Modelo não linear	Parâmetro	----- Cd^{2+} -----			
		C. C. NaOH		C. C. NaOH + CO_2	
		valor	se	valor	se
Pseudo primeira ordem	K_1	0,029	0,007	2,173	0,181
	$Q_{eq (cal.)}$ (mg g ⁻¹)	1,616	0,133	0,018	0,003
	R^2	0,914		0,973	
Pseudo segunda ordem	K_2	0,013	0,007	0,005	0,002
	$Q_{eq (cal.)}$ (mg g ⁻¹)	2,068	0,305	3,099	0,368
	R^2	0,883		0,973	
Elovich	a	0,075	0,038	0,050	0,009
	b	1,765	0,577	0,987	0,179
	R^2	0,845		0,974	
Difusão intra-partícula	K_{id}	0,143	0,026	0,177	0,006
	C_i (mg g ⁻¹)	0,063	0,195	5E-27	0,123
	R^2	0,768		0,965	

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem; A: constante que indica a velocidade de quimiossorção inicial; B: número de sítios adequados para a adsorção, relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção; R^2 : coeficiente de determinação ajustado; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; se: soma dos erros.

De acordo com os modelos lineares, ocorreu melhor ajuste para pseudo-segunda ordem (Tabela 11), observa-se também, que os valores de $Q_{eq(Exp.)}$ e o $Q_{eq(Calc.)}$ ficaram próximos entre si. Resultado semelhante foi encontrado por Gonçalves Jr. et al. (2016), Nacke et al. (2016) e Schwantes et al. (2018). Ocorre que o modelo de pseudo-segunda ordem, como uma expressão para estimar os valores dos modelos cinéticos, possui pequena sensibilidade para a influência do erro experimental aleatório, resultando ajustes mais elevados (MOUSSOUT et al., 2018).

Em contrapartida, os modelos não lineares (Tabela 12) indicam bons ajustes principalmente para pseudo-primeira ordem. A diferença de ajustes mostra que a precisão das formas linear e não-linear depende do tipo adsorvente, do adsorvato e das condições experimentais envolvidas no processo de adsorção (MOUSSOUT et al., 2018).

Além disso, a regressão não linear considera geralmente a minimização ou maximização da distribuição de erros entre os dados experimentais e a isoterma prevista, com base nos seus critérios de convergência, e isso não ocorre pelo ajuste dos modelos lineares (CAN, 2015).

Quase em todo estudo de adsorção, formas lineares têm sido usadas para concluir o melhor modelo cinético que influencia o mecanismo de adsorção, isso pode ser um erro, pois em determinados casos, como no presente estudo, mesmo com alguns erros relativamente elevados, os ajustes matemáticos foram superiores para os modelos não lineares, demonstrando melhor adequação dos dados experimentais (KAJJUMBA et al., 2018).

Estudando a diferença entre modelos lineares (Figura 10 A-D) e não lineares (Figura 11), essa tendência foi observada por diversos autores durante o fenômeno da adsorção, no qual, o modelo não linear foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de Sahin e Tapadia (2015), Markandeya et al. (2015), Can (2015) e Moussout et al. (2018).

Observa-se, por esse modelo (Figura 10D), que o processo de adsorção tende a ser seguido por três estágios lineares: o primeiro estágio linear ocorre devido ao transporte das moléculas de Cd^{2+} da solução em massa para a superfície externa do adsorvente, o segundo parece se referir à difusão que ocorre em mesoporos e microporos (HU et al., 2019) e o terceiro estágio evidencia a dessorção que ocorre no final do processo de adsorção (indicando que a reta é traçada no sentido decrescente), demonstrado pelo valor negativo de K_{id} .

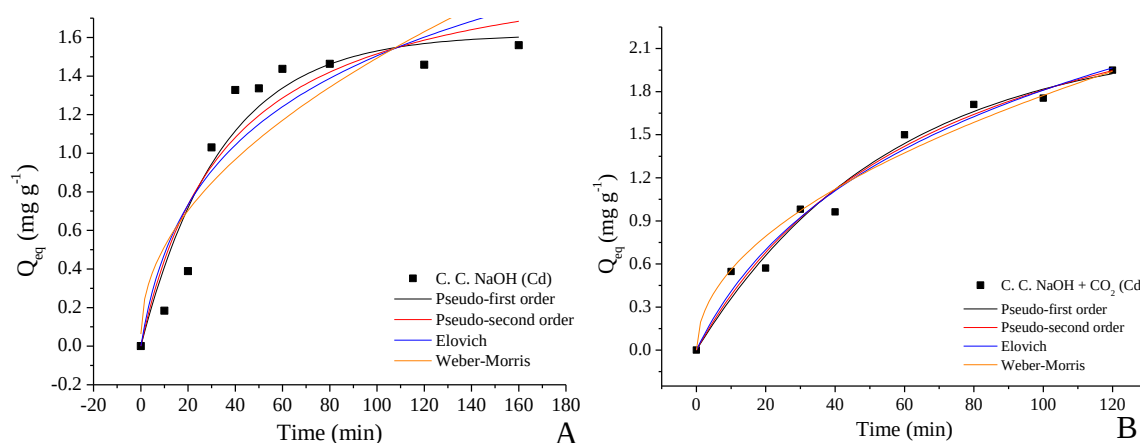


Figura 11 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH (A) e C.C. NaOH + CO_2 (B).

3.4 Equilíbrio de adsorção

As isothermas de adsorção podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme proposto por Giles et al. (1960). Desta maneira, as isothermas de adsorção de íons metálicos de Cd^{2+} foram classificadas em H2 e H4 para as isothermas formadas por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 na remoção de Cd^{2+} (GILES et al., 1960).

A isoterma do tipo H, é um caso especial da isoterma do tipo L. Nesse tipo de isoterma o soluto tem uma afinidade tão elevada com o adsorvente que os adsorvatos são completamente adsorvidos, ou há pequena quantidade restante em solução. A afinidade fica evidenciada pela parte inicial da isoterma na forma vertical (eixo y) (GILES et al., 1960).

Os parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, foram obtidos por modelos lineares de acordo com a Figura 12.

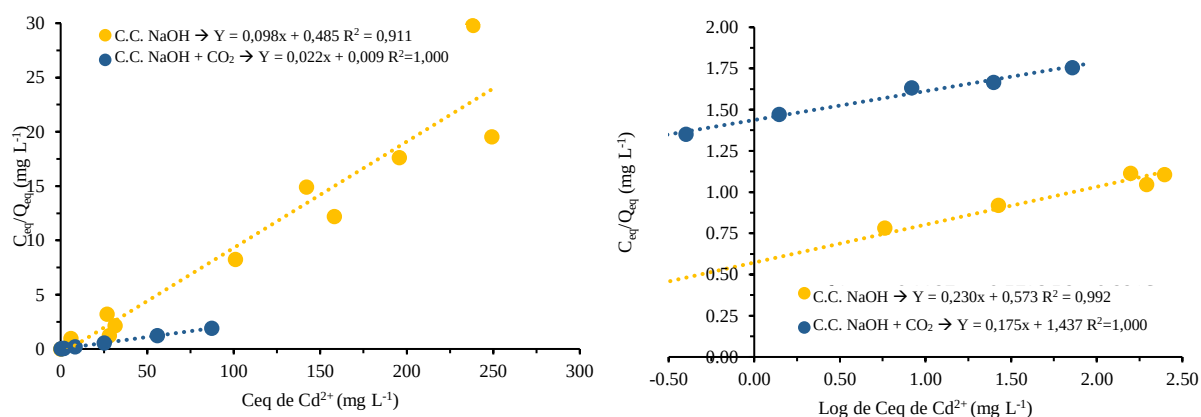


Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂ por Langmuir (a) e Freundlich (b) para adsorção de Cd²⁺.

Os ajustes matemáticos pelos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de Cd²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂ estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R relacionados a adsorção de Cd²⁺ por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO₂

	----- Constantes de Langmuir -----				----- Constantes de Freundlich -----			----- D-R -----			----- Sips -----		
	Q_m (mg g ⁻¹)	b ou K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	Q_d	E	R^2	n	K_s	R^2
C.C. NaOH	52,356	0,528	0,149	0,992	3,739	4,354	0,992	0,0001	17,678	0,990	2,246	1,57E-04	0,933
C.C. NaOH + CO ₂	45,872	2,396	0,133	1,000	27,378	5,708	0,982	0,0005	18,898	0,990	2,953	0,156	0,939

Q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol⁻¹): energia média de sorção; n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips

Os valores dos parâmetros apresentados pelas linearizações são relativamente diferentes dos apresentados pelas isotermas não lineares (Tabela 13 e 14), a partir dos quais se observa, por exemplo, uma grande diferença entre os valores de R^2 e Q_{eq} .

A regressão não-linear é um método mais geral, que pode ser usado para estimar os parâmetros dos modelos matemáticos, sua principal vantagem reside no fato de que a aplicação pode ocorrer mesmo se o modelo de isoterma não puder ser linearizado. Além disso, para uso da regressão linearizada, é necessário modificar as equações originais, podendo de certa forma resultar em parâmetros com melhores ajustes (NAGY et al., 2017).

Dessa forma, a utilização dos modelos não lineares pode auxiliar na interpretação dos resultados obtidos pelas linearizações, ou, em contrapartida, podem demonstrar que as linearizações apresentem resultados equivocados (QAYOOM et al., 2017).

A razão matemática para existência de diferenças entre as linearizações e os modelos não lineares é que a regressão linear considera o desvio padrão (portanto, as diferenças entre os valores medidos e calculados) igualmente em cada ponto. Mas, devido à linearização, o desvio padrão unitário em cada ponto na forma linear não é válido para a forma não linear (NAGY et

al., 2017). Os parâmetros da análise de regressão não linear dos quatro modelos de isotermas consideradas para descrever o processo de bioadsorção estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros dos modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2

Modelo não linear	Parâmetro	----- Cd^{2+} -----			
		C C. NaOH		C. C. NaOH + CO_2	
		valor	dp	valor	dp
Langmuir	Q_m (mg g^{-1})	13,185	0,808	45,797	1,105
	K_L (L mg^{-1})	0,107	0,037	2,070	0,276
	R_L	0,030		0,002	
	R^2	0,943		0,969	
Freundlich	K_f (mg g^{-1})	4,401	0,794	28,085	2,601
	n	4,870	0,903	7,650	1,683
	R^2	0,958		0,780	
D-R	Q_{sat} (mmol L^{-1})	0,113	0,006	0,433	0,016
	E (KJ mol^{-1})	5,631		11,323	
	R^2	0,946		0,936	
	Bd ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$)	0,020	0,004	0,004	4,7E-04
Sips	Q_{sat} (mg L^{-1})	17,499	8,738	46,907	1,522
	N	0,493	0,350	0,834	0,126
	K_s (L mg^{-1})	0,208	0,074	1,779	0,299
	R^2	0,957		0,973	

Q_m (mg g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg^{-1}): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg^{-1}): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol^{-1}): energia média de sorção; dp: erro padrão.

Comparando os valores de da soma dos erros obtidos para cada uma das isotermas estudadas, o grau de ajuste seguiu a sequência: Freundlich (melhor ajuste) > Sips > Dubinin-Radushkevich > Langmuir para C.C. NaOH e Sips (melhor ajuste) > Langmuir > Dubinin-Radushkevich > Freundlich para C.C. NaOH + CO_2 (Figura 13).

Os valores da soma dos erros e os R^2 mostraram que o modelo isotérmico de Sips se adaptou melhor ao processo de bioadsorção em comparação aos demais modelos isotérmicos para C.C. NaOH. Este modelo é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich (FOO e HAMEED, 2010), portanto, o resultado obtido mostra que a bioadsorção de Cd^{2+} é um processo complexo, e não pode ser descrito apenas por um modelo isotérmico básico, resultado também encontrado por Nagy et al. (2017), na adsorção de corantes têxteis por carvões ativados provenientes de cascas de coco.

Na Figura 13 estão representadas as isotermas não lineares para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips.

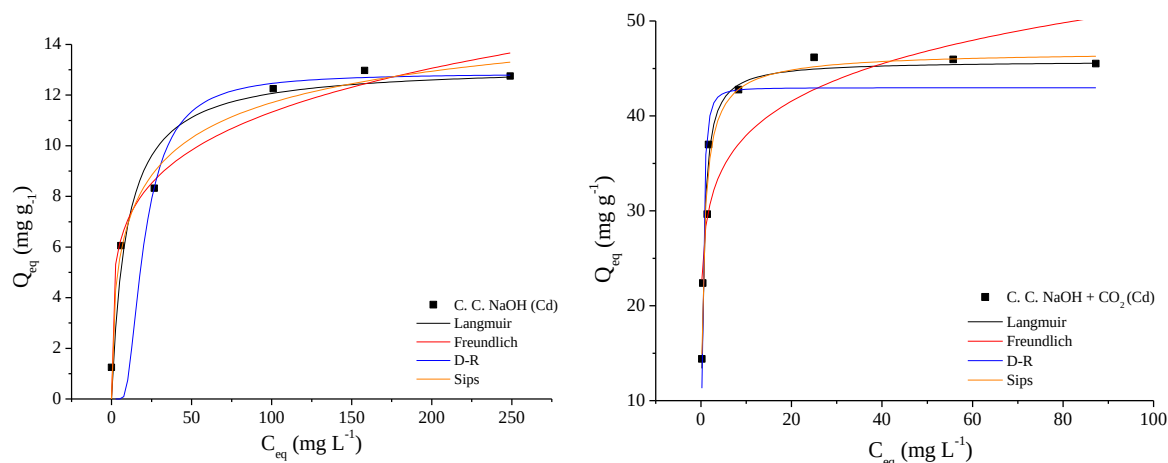


Figura 13 – Modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para adsorção de Cd^{2+} por C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

3.5 Eficiência de adsorção e dessorção (%)

Na Figura 14 é possível observar a adsorção e a dessorção dos íons de Cd^{2+} das soluções contaminadas. Observa-se que C.C. NaOH + CO_2 demonstrou elevadas taxas de remoções até a concentração de $180,00 \text{ mg L}^{-1}$, reduzindo a adsorção quando a concentração de Cd^{2+} em equilíbrio era mais elevada. Isso acontece devido ao preenchimento gradativo dos sítios de adsorção, uma vez que, conforme o adsorvente tem seus sítios adsorptivos preenchidos, os locais propícios para adsorção diminuem e os íons metálicos excedentes ficam na solução (SCHWANTES et al., 2018).

As taxas para C.C. NaOH + CO_2 também foram muito elevadas, característica positiva, pois eleva as chances do reuso desse adsorvente, tornando-o ainda mais ambientalmente correto, além disso, o reuso diminui os custos do processo, visto que é possível descontaminar ainda mais, com a mesma quantidade de carvão (GONÇALVES Jr et al., 2018).

Para o C.C. NaOH foi possível observar maiores porcentagens de remoção do metal quando as concentrações no meio líquido eram menores e, à medida que as concentrações foram elevadas em solução, a adsorção diminuiu.

Além disso, o pH final das soluções (após o processo de adsorção), demonstrou influência do material ativador, de forma que o meio aquoso se tornou bastante alcalino no final do processo (SCHWANTES et al., 2016).

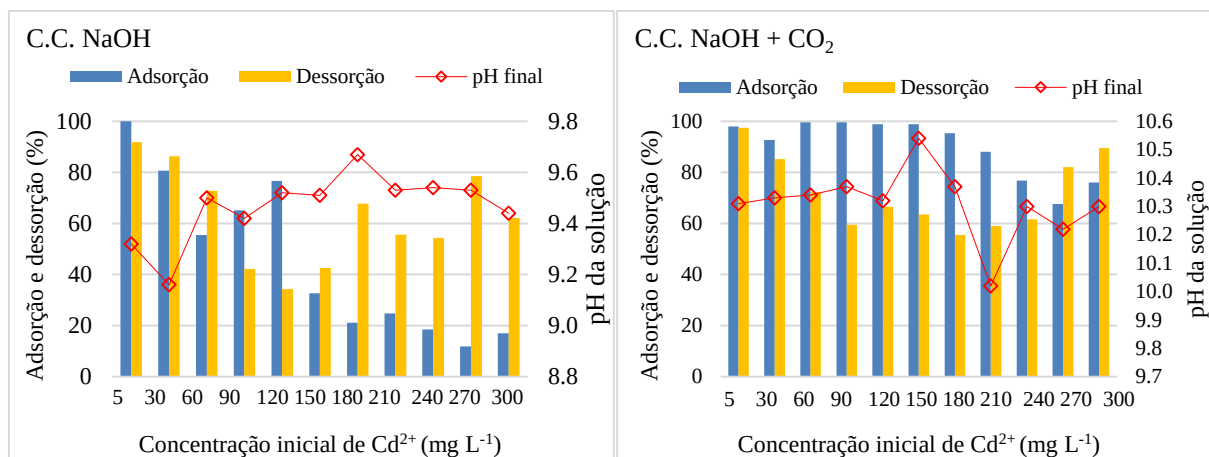


Figura 14 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção de Cd^{2+} pelo C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

3.6 Termodinâmica de adsorção

A natureza do processo de adsorção pode ser avaliada pelos parâmetros termodinâmicos. A termodinâmica é usada para determinar se um processo é químico ou físico, endotérmico ou exotérmico e espontâneo ou não espontâneo (POTGIETER et al., 2018).

Na Tabela 15 estão descritos às variáveis termodinâmicas obtidas pelo presente estudo. É possível observar, que apesar da variação dos valores de Q_{eq} , todos os valores de Q_{eq} para remoção de Cd^{2+} por um mesmo carvão são muito próximos uns dos outros. Os maiores valores de Q_{eq} em temperaturas mais elevadas são explicados pela aceleração de algumas etapas de sorção originalmente lentas, pois à elevação da temperatura reduz a repulsão eletrostática entre a superfície do adsorvente e os íons metálicos, permitindo adsorção mais rápida (DARABI et al., 2018).

Tabela 15 - Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd^{2+} para C.C. NaOH e C.C. NaOH + CO_2 .

	T (°C)	Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C.C. NaOH	15,000	10,130	-44,020	-21,841	0,074	0,965
	25,000	10,800	-44,760			
	35,000	11,260	-45,510			
	45,000	11,300	-46,250			
	55,000	11,600	-47,000			
C.C. NaOH + CO_2	15,000	11,840	-11,340	-16,037	0,061	0,736
	25,000	11,500	-11,580			
	35,000	11,670	-11,830			
	45,000	11,980	-12,070			
	55,000	11,780	-12,310			

Q_{eq} : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (KJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (KJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

No presente estudo foram encontrados valores negativos para ΔG , esse fato indica a viabilidade do processo e a natureza espontânea da adsorção (MEROUFEL et al., 2013). Os valores positivos de entropia (ΔS) indicam o grau de irregularidade no processo e satisfaz a

segunda lei da termodinâmica (AL-ATABE e HUSSEIN, 2018), ocorrendo aumento na aleatoriedade interface de sólido-solução (WU et al., 2018), bem como uma afinidade do adsorvente com o adsorvato, e reação de adsorção dissociativa (SAHA e CHOWDHURY, 2011; SILVA et al., 2013; POTGIETER et al., 2018).

Comportamento semelhante foi observado por Lv et al. (2018) na adsorção de diesel por adsorventes modificados quimicamente. Segundo os autores, quando $\Delta S < 0$, então as interações entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente são limitadas, o que evidencia um bom resultado para ΔS no presente estudo. Além disso, a remoção do metal por C.C. NaOH, demonstrou valor de entalpia (ΔH) negativo, o que infere em um processo exotérmico (LV et al., 2018).

4 CONCLUSÃO

No presente estudo, foram produzidos dois carvões ativados, sendo: Resíduo de semente de canola ativado com NaOH (1 mol L⁻¹), com posterior queima por uma hora em atmosfera controlada (C.C. NaOH) e realização de uma pirólise inicial em resíduos de grãos de canola a 500 °C, com posterior ativação com NaOH, e nova queima por 1 h em atmosfera controlada (presença de CO₂) (C.C. NaOH + CO₂).

A determinação dos componentes químicos (P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu e Pb), demonstrou que todos os elementos, com exceção do K, foram concentrados no adsorvente, resultado que provém da redução de massa do material, que ocorre devido as degradações térmicas, químicas e físicas, combinada com o ponto de ebulição dos metais, que é superior a temperatura utilizada na pirolisação (750 °C), resultado semelhante ao observado por outros autores em estudos anteriores.

A avaliação termogravimétrica (TG) demonstrou um material bastante estável, com presença de humidade devido à higroscopicidade dos carvões ativados que tendem a absorver humidade após sua produção, fato observado por outros autores e, portanto, bastante relatado na literatura. Os espectros de infravermelho (FTIR) e pH_{PCZ} demonstraram influência direta das ativações realizadas nos carvões ativados e a microscopia eletrônica de varredura demonstrou elevadas áreas superficiais, com poros bem organizados e distribuídos na superfície dos carvões.

A avaliação multivariável demonstrou que são necessárias 4 g de adsorvente para descontaminar um litro de solução contendo Cd²⁺ e que o pH não interferiu na adsorção, tal resultado também foi encontrado anteriormente em estudos de adsorção com outros materiais. O tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato foi de 100 min., mas não ocorreu equilíbrio (constância de Q_{eq}) durante o tempo de contato, mesmo assim, os modelos lineares e

não lineares ficaram bem ajustados, demonstrando ajustes com elevados valores de R^2 , no entanto, infere-se que os modelos não lineares explicam melhor os dados experimentais devido a soma de erros extremamente baixa.

No equilíbrio, os valores de R^2 demonstram que os dados são melhor ajustados pelos modelos lineares, no entanto, de acordo com a literatura, esses modelos indicam adsorção puramente química (valores E) com elevada capacidade de remoção de ambos os metais. Os modelos não lineares, entretanto, inferem adsorção física para C.C. NaOH e química para C.C. NaOH + CO₂ ($E < 8$), resultados que entram em concordância com os resultados da termodinâmica ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$).

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram, para ambos carvões, que o processo de adsorção possui valores de Q_{eq} muito próximos, independentemente da temperatura, de acordo com a literatura, a partir desses resultados, pode-se inferir que esse é um processo espontâneo e de natureza puramente física ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$).

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPA, P. K.; TABIL, L. G.; SCHOENAU G. J.; CANAM, T.; DUMONCEAUX, T. Quantitative analysis of lignocellulosic components of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw using Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural Science and Technology**, p.177, 2011.

AL-ATABE, M. J.; HUSSEIN, A. A. Adsorption of Nickel Ions From Aqueous Solution Using Natural Clay. **Journal for Engineering Sciences**, v.21, n.2, 2018.

ALCARAZ, L.; FERNANDEZ, A. L.; GARCIA-DIAZ, I.; LOPEZ, F. A. Preparation and characterization of activated carbons from winemaking wastes and their adsorption of methylene blue. **Adsorption Science & Technology**, v.36, n.5-6, p.1331-1351, 2018.

ALFATAH, T.; HUSIN, H.; ARAHMAN, N.; MARYA, E. NaOH - Preparation and characterization activated carbon from coconut shell. **Environment Technology**, v.8, n.1-8, 2015.

AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Study on Adsorption of Cu and Ba from Aqueous Solutions Using Nanoparticles of Origanum (OR) and Lavandula (LV). **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v.2018, p.1-8, 2018.

ANGIN, D.; ŞENSÖZ, S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of Biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.). **International Journal of phytoremediation**, v.16, n.7-8, p. 684-693, 2014.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 19. ed. Maryland: AOAC, 2012.

BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR F. K. Adsorption Behavior of Acid Red 97 Dye on Canola Stalks. **Journal of Scientific and Engineering Research**, v.3, n.3, p.148-154, 2016.

BALKHAIR, K. S.; ASHRAF, M. A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v.23, n.3, p.32-44, 2016.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemistry Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BASALEH, A. A.; AL-MALACK, M. H. Utilization of Municipal Organic Solid Waste for Production of Activated Carbon in Saudi Arabia. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v.43, n.7, p.3585-3599, 2018.

BATOOL, F.; AKBAR, J.; IQBAL, S.; NOREEN, S.; BUKHARI, S. Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. **Bioinorganic chemistry and applications**, v.2018, p.1-11, 2018.

BERGNA, D.; VARILA, T.; ROMAR, H.; LASSI, U. Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes. **Preprints**, v.4, n.41, p.1-10. 2018.

BRANCA, J. J.; MORUCCI, G.; PACINI, A. Cadmium-induced neurotoxicity: still much ado. **Neural Regeneration Research**, v.13, n.11, p.1879-1882, 2018.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAN, M. Studies of the kinetics for rhodium adsorption onto gallic acid derived polymer: the application of nonlinear regression analysis. **System**, v.10, p.11, 2015.

CHUNDAWAT, S. P. S.; BALAN, V.; DALE, B. E. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. **Biotechnology and bioengineering**, v.96, n.1-2, p.219-231, 2007.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SCHWANTES, D.; RODRÍGUEZ, E. Á.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D.; CONRADI JUNIOR, É. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water using modified residues of Anacardium occidentale L. **Applied Water Science**, v.8, n.3, p.96, 2018.

DARABI, S. F. S.; BAHRAMIFAR, M. A. KHALILZADE. Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies on adsorption of eosin Y and red X-GRL from aqueous solution by treated rice husk. **Journal of Applied Research in Water and Wastewater**, v.5, n.1, p.392-398, 2018.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Influence of pretreatment conditions on composition of liquid hydrolysate and subsequent enzymatic saccharification of remaining solids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.91, n.7, p.1223-1228, 2013a.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Effect of pretreatment conditions on structural characteristics of wheat straw. **Chemical Engineering Communications**, v.200, n.9, p.1251-1259, 2013b.

DHABHAI, R.; NIU, C. H.; DALAI, A. K. Selective adsorption of water from aqueous butanol solution using canola-meal-based biosorbents. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 5, p. 637-646, 2018.

DUBININ M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences. USSR **Physical Chemistry Section**, v.55, p.331-337, 1947.

FERREIRA, R. C. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, v.23, n.1, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, BASSIM H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v.156, n.1, p.2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**. v.57, p.385-471, 1906.

FURLAN, F. L.; FILHO, N. C.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAMA, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiente & Água**, v.13, p.1-12, 2018.

GANESAN, K.; SUKALINGAM, K.; XU, B. Impact of consumption and cooking manners of vegetable oils on cardiovascular diseases-A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, v.71, p.132-154, 2018.

GAUTAM, R. K.; SHARMA, S. K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation. **Heavy metals in water: Presence, removal and safety**, p.1-24, 2014.

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 Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; SILVA, A. K. S. Removal of toxic metals using endocarp of açaí berry as biosorbent. **Water science and technology**, v. 77, p. wst2018032, 2018.

GONÇALVES Jr, A. C.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; RECH, A. L.; CAMPAGNOLO, M. A.; MIOLA JR. A Biosorption of Cu (II) and Zn (II) with acai endocarp Euterpe oleracea M. in contaminated aqueous solution/Biossorcao de Cu (II) e Zn (II) utilizando o endocarpo de açaí Euterpe oleracea M. em solucao aquosa contaminada. **Acta Scientiarum Technology**, v. 38, n. 3, p. 361-371, 2016.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518–522, 2008.

GROTH, M. Z.; BELLÉ, C.; GROTH, M. Z. Diversidade de insetos associada à cultura da canola na região sul do Paraguai. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 17, n. 1, p. 96-103.

GUIZA, S.; YAHIASALWA, S. H.; LAUNAY, F.; BAGANE, M. Production and Characterization of Activated Carbon from Orange Peels by Chemical Activation with Sulfuric Acid. In: **Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration**. Springer, Cham, 2017. p. 959-961.

HASSAN, U.; AL-ZUBAIDI, I.; IBRAHIM, H. The Effect of Off-Spec Canola Biodiesel Blending on Fuel Properties for Cold Weather Applications. **ChemEngineering**, v. 2, n. 3, p. 30, 2018.

HISHIKAWA, Y.; TOGAWA, E.; KONDO, T. Molecular orientation in the Nematic Ordered Cellulose film using polarized FTIR accompanied with a vapor-phase deuteration method. *Cellulose*, Vol.17, n.3, p. 539-545, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HU, Y.; ZHANG, Y.; HU, Y.; CHU, C-Y.; Lin, J.; GAO, S.; KO, T-H. Application of Wasted Oolong Tea as a Biosorbent for the Adsorption of Methylene Blue. **Journal of Chemistry**, v.2019, p.1-10, 2019.

IBRAHIM, N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377-385. 2010.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, Gabriel Ademola. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto Raphia hookerie fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v.15, p.14-27, 2016.

IUPAC. **International Union of Pure And Applied Chemistry**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, v.57, p.603-619, 1985.

JOHNSON, P. J.; SETSUDA, D. J.; WILLIAMS, R. S. Activated carbon for automotive applications. **Carbon materials for advanced technologies**, p.235-267, 1999.

KHANDAKER, S.; TOYOHARA, Y.; KAMIDA, S.; KUBA, T. Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. **Water Resources and Industry**, v.19, p.35-46, 2018.

LANGMUIR. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v.38, n.11, p.2221-2295, 1916.

LATIFF, M. F. P. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; YAHAYA, N. K. E. M.; KHALID, A. M. Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from corncob by CO₂ activation for removal of Cu (II) from aqueous solution. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016.

LE VAN, K.; THI, T. T. L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in natural science: materials international**, v.24, n.3, p.191-198, 2014.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v.22, n.5, p.430-435, 2012.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v.41, n.2, p.267-275, 2003.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrop hobic jute fiber modified via the sol-gel method. **International journal of environmental research and public health**, v.15, n.5, p.969, 2018.

MALIK, R. Soil quality benefits of break crops and/or crop rotations-a review. In: **Proceedings 19th World Congress of Soil Science–Soil Solutions for a Changing World’**. Brisbane, Qld. p.95-89, 2010.

MARINI, H. R.; PUZZOLO, D.; MICALI, A.; ADAMO, E. B.; IRRERA, N.; PISANI, A.; PALLIO, G.; TRICHILO, V.; MALTA, C.; BITTO, A.; SQUADRITO, S.; ALTAVILLA, D.; MINUTOLI, L. Neuroprotective Effects of Polydeoxyribonucleotide in a Murine Model of Cadmium Toxicity. **Oxidative medicine and Cellular Longevity**, v.2018, p.1-9, 2018.

MARKANDEYA, S. S. P.; KISKU, G. C. Linear and non-linear kinetic modeling for adsorption of disperse dye in batch process. **Research Journal of Environmental Toxicology**, v.9, p.320-331, 2015.

MEROUFEL.; O. BENALI, M.; BENYAHIA, Y.; BENMOUSSA, M. A.; ZENASNI M. A. Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Materials and Environmental Science**, v.4, n.3, p.482-491, 2013.

MI, H. K.; JEONG, I. T.; SANG B. P. JUNG W. K. Analysis of environmental impact of activated carbon production from wood waste. **Environmental Engineering Research**, v.24, n.1, p.117-126, 2018.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Metodologia para Análise de Elementos em Material Vegetal, 2ª ed. **Potafos**, 1997.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284, 2010.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v.4, n.2, p.244-254, 2018.

NAGY, B.; MÂNZATU, C.; MĂICĂNEANU, A.; INDOLEAN, C.; BARBU-TUDORAN, L.; MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.3569-3579, 2017.

NAKAMOTO, K.; INFRARED, RAMAN, A. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th ed. **John Wiley & Sons, Inc.** Hoboken, New Jersey, USA. 2008.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1. ed., 2014, 258 p.

NATH, U. K.; KIM, H.; KHATUN, K.; PARK, J.; KANG, K. Modification of fatty acid profiles of rapeseed (*Brassica napus* L.) oil for using as food, industrial feed-stock and biodiesel. **Plant Breeding and Biotechnology**, v.4, n.2, p.123-134, 2016.

NEGA, T.; WOLDES, Y. Review on nutritional limitations and opportunities of using rapeseed meal and other rape seed byproducts in animal feeding. **Journal of Nutritional Health & Food Engineering**, v.8, n.1, p.43-48, 2018.

OLAOYE, R. A.; AFOLAYAN, O. D.; MUSTAPHA, O. I.; ADELEKE, O. G. H. The Efficacy of Banana Peel Activated Carbon in the Removal of Cyanide and Selected Metals from Cassava Processing Wastewater. **Advances in Research**, v.16, n.1, p.1-12, 2018.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO.; Arauzo, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and bioenergy**, v.115, p.64-73, 2018.

PEGO, M. F. F.; BIANCHI, M. L.; CARVALHO, J. A.; VEIGA, T. R. L. A. Surface modification of activated carbon by corona treatment. **Anais Da Academia Brasileira de Ciências**, v.91, n.1, p.1-10, 2019.

PIZOLOTTO, C. A.; BOLLER, W.; LÂNGARO, N. C.; TOMM, G. O. Manejos para redução de perdas em pré-colheita de canola sob elevada pluviosidade. **Revista Ciências Agroveterinárias**, v.17, n.2, p.219-225, 2018.

POTGIETER, J. H.; PEARSON, S.; PARDESI C. Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Methylene Blue Using Fly Ash under Batch, Column, and Heap Leaching Configurations. v.10, p. 23-33, 2018.

QAYOOM, A.; KAZMI, S. A.; ALI, S. N. Equilibrium modelling for adsorption of aqueous Cd (II) onto turmeric: linear versus nonlinear regression analysis. **Moroccan Journal of Chemistry**, v.5, n.2, p.362-370, 2017.

QUEIROZ, M. F.; MELO, K. R.; SABRY, D. A.; SASSAKI, G. L.; ROCHA, H. A. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?. **Marine Drugs**, v.13, n.1, p.141-158, 2014.

RAJESHKUMAR, S.; LI, X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Toxicology Reports**, v.5, p.288-295, 2018.

RIBEIRO, G. A. C.; SILVA, D. S. A.; SANTOS, C. C. DOS; VIEIRA, A. P.; BEZERRA, C. W. B.; TANAKA, A. A.; SANTANA, S. A. A. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, v.27, n.1, p.16-26, 2017.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: **Thermodynamics**. InTechOpen, 2011.

SAHIN, R.; TAPADIA, K. Comparison of linear and non-linear models for the adsorption of fluoride onto geo-material: limonite. **Water Science and Technology**, v.72, n.12, p.2262-2269, 2015.

SAMHAN, F. A.; ELLIETHY, M. A.; HEMDAN, B. A.; YOUSSEF, M.; EL-TAWEEL, G. E. Bioremediation of oil-contaminated water by bacterial consortium immobilized on environment-friendly biocarriers. **The Journal of the Egyptian Public Health Association**, v.92, n.1, 2017, p.44-51, 2017.

SANNI, E. S.; EMETERE, M. E.; ODIGURE, J. O.; EFEOVBOKHAN, V. E.; AGBOOLA, O.; SADIKU, E. R. Determination of Optimum Conditions for the Production of Activated Carbon Derived from Separate Varieties of Coconut Shells. International. **Journal of Chemical Engineering**, v.2017, p.1-16, 2017.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283-291, 2007.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; CONRADI, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of environmental chemical engineering**, v.6, n.1, p.1271-1278, 2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**, 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v.1, p. 417-422, 2013.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, ALISSON M.; LEISMANN, E. A. V.

Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of chemistry**, v. 2016, p.1-15, 2016.

SHI, C.; HE, J.; YU, J.; YU, B.; MAO, X.; ZHENG, P.; HUANG, Z.; CHEN, D. Physicochemical Properties Analysis and Secretome of *Aspergillus niger* in Fermented Rapeseed Meal. **PLoS ONE**, v.11, n.4, 2016.

SILVA, I. M. C. B.; CAMPOS, V. R. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. **Revista Virtual de Química**, v.4, n.1, p.73-82, 2012.

SILVA, L. S.; GALINDO, I. C. DE L.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOMES, R. P.; FREITAS, L. DE, OLIVEIRA, I. A. DE.; CAMPOS, M. C.C.; CUNHA, J. M. Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. **Revista Ambiente & Água**, v.13, n.4, 2018.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Food Engineering**, v.118, n.4, p.341-349, 2013.

STUART, B. Analytical Techniques in Materials Conservation. **John Wiley & Sons**. 2007.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

TADDA, M. A.; AHSAN, A.; SHITU, A.; ELSERGANY, M.; TIRUGNANASAMBANTHAM, A.; JOSE, B.; RAZZAQUE, M. A.; NORSYAHARIATI, N. D. N. A review on activated carbon: process, application and prospects. **Journal of advanced Civil Engineering Practice and research**, v.2, n.1, p.7-13, 2016.

TVRDÍK, J.; KŘIVÝ, I.; MIŠÍK, L. Adaptive population-based search: application to estimation of nonlinear regression parameters. **Computational Statistics & Data Analysis**, v.52, n.2, p.713-724, 2007.

KAJJUMBA, W. G.; EMIK, S.; ÖNGEN, A. KURTULUS Ö, H.; AYDIN, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. In: **Advanced Sorption Process Applications**. IntechOpen, 2018.

XIN, H.; YU, P. Chemical profile, energy values, and protein molecular structure characteristics of biofuel/bio-oil co-products (carinata meal) in comparison with canola meal. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.61, n.16, p.3926-3933, 2013.

YAN, K. Z.; AHMAD Z.; MUHAMMAD, A.; ARSAD, A.; NASRI, N.; S. Rubber Seed Shell Based Activated Carbon by Physical Activation for Phenol Removal. **Chemical Engineering Transactions**, v.72, p.151-156, 2019.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.53, p.122-131, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

CAPÍTULO IV – REMOÇÃO DE Pb^{2+} DE ÁGUAS CONTAMINADAS UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PROVENIENTES DA TORTA DE CANOLA

RESUMO

O presente trabalho objetivou produzir carvão ativado quimicamente a partir de resíduos de grãos de canola, e, aplicar o carvão ativado produzido, na sorção de íons de Pb^{2+} de águas contaminadas. A ativação consistiu na impregnação com NaOH e H_3PO_4 (1 mol L^{-1}) por 6 h em agitação constante antes da pirólise. Depois, o material ativado foi pirolisado durante 1 h a 750°C , dando origem a dois carvões ativados: C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 . Os carvões ativados foram submetidos a digestão nitroperclórica para determinação de P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu e Pb^{2+} por espectrometria de absorção atômica modalidade chama (FAAS). Foi determinada também a estabilidade térmica dos materiais (TG/DTG), os espectros de infravermelho (FTIR), o pH_{PCZ} e a superfície foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posterior a etapa de caracterização, foram realizados estudos de adsorção de Pb^{2+} , onde foi avaliada a influência da dose de adsorvente e do pH da solução contaminada, além da avaliação da cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção. Para os carvões a pirólise concentrou o teor de P, Cu, Zn, Fe, e Pb^{2+} e reduziu o teor de K, modificando seus grupos funcionais de superfície (predominantemente C-H-O, CH, OH, C=O) e valores de pH_{PCZ} (de 6,89 para C. *in natura*; 10,83 para C.C. NaOH e 3,66 para C.C. H_3PO_4). A superfície dos carvões se demonstrou bem definida, com poros bem organizados e distribuídos elevando a área superficial (± 540000 e $400X$) e o volume de poros (± 20000 e $190X$) e reduzindo o diâmetro de poros (20% menor) para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 respectivamente. Os resultados de dose de adsorvente e pH demonstraram que de 4 g de adsorvente descontaminam um litro de água poluída com Pb^{2+} . Além disso, o tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato foi observado em 40 min., com bons ajustes cinéticos para modelos lineares e não lineares, apesar disto, infere-se que os modelos não lineares explicam melhor os dados observados devido aos melhores ajustes e erros relativamente baixos. Foram obtidos bons ajustes (R^2) por modelos não lineares para Pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para C.C. NaOH ($> 0,990$) e razoáveis para C.C. H_3PO_4 ($0,930 > 0,940$). No equilíbrio também foram obtidos bons ajustes lineares e não lineares para os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips atingindo capacidade máxima de remoção de 44,20 e 21,50 mg g^{-1} (linear) e 49,80 e 27,50 mg g^{-1} (não linear) para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 respectivamente. Embora, para o equilíbrio, os valores de R^2 tenham demonstrado que os dados são melhor ajustados pelos modelos lineares, os modelos não lineares, inferiram adsorção física ($E < 8$), corroborando com os resultados de termodinâmica ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). Os parâmetros termodinâmicos avaliados demonstraram que o processo de adsorção atinge Q_{eq} mais elevado com 25°C , o processo se torna espontâneo com a elevação da temperatura, e que a natureza da adsorção é predominantemente física. Na adsorção de Pb^{2+} por C.C. H_3PO_4 , o processo de adsorção possui valores de Q_{eq} muito próximos (mínimo e máximo de 8,90 e 9,14 mg g^{-1}), independente da temperatura avaliada, constituindo um processo espontâneo e de natureza física ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). Com esse estudo, se infere que é possível modificar aos resíduos de grãos de canola, transformando-os em carvões ativados com ótimas características adsorptivas (elevada porosidade e área superficial) para remoção de Pb^{2+} de águas, sendo os dados melhor explicados por modelos cinéticos e de equilíbrio não lineares.

Palavras-chave: Adsorventes alternativos, carvão de canola, modelos de adsorção, remediação de metais tóxicos.

ABSTRACT

The present work aims produce activated carbon chemically from canola seeds residue and apply the produced activated carbon for sorption of Pb^{2+} ions of contaminated waters. The activation was consisted in the impregnation with NaOH and H_3PO_4 (1 mol L^{-1}) by 6 h in constant agitation before pyrolysis. After this, the activated material was pyrolyzed during 1 h at 750°C originating two activated carbons: C.C. NaOH and C.C. H_3PO_4 . The activated carbons were submitted to nitroperchloric digestion for determination of P, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Cu and Pb^{2+} by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). It was also determined the thermal stability of the material (TG/DTG), the infrared spectra (FTIR), the pH_{PZC} and the surface was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Following the characterization stage, adsorption studies of Pb^{2+} were performed, where the influence of the adsorbent dose and the pH of the contaminated solution were evaluated, as well as the kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation of adsorption. For the carbons the pyrolysis has concentrated the level of P, Cu, Zn, Fe and Pb^{2+} and the K level was reduced, modifying its surface functional groups (predominantly C-H-O, CH, OH, C=O) and pH_{PZC} values 6.89 for C. *in natura*, 10.83 for C.C. NaOH and 3.66 for C.C. H_3PO_4). The carbons surface was well defined with well-organized and distributed pores raising the surface area (± 540000 and 400X) and pore volume (± 20000 and 190X) and reducing the pore diameter (20% lower) for C.C. NaOH and C.C. H_3PO_4 , respectively. The results of adsorbent dose and pH showed that of 4 g of adsorbent decontaminate one liter of polluted water with Pb^{2+} . In addition, the ideal contact time between adsorbent and adsorbate was observed in 40 min, with good kinetic adjustments for linear and non-linear models, despite this, it is inferred that the non-linear models had better explain the observed data due to the best adjustments and relatively low errors. Good adjustments (R^2) were obtained for non-linear models for pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion for C.C. NaOH (> 0.990) and reasonable for C.C. H_3PO_4 ($0.930 > 0.940$). In the equilibrium, good linear and non-linear adjustments were also obtained for the mathematical models of Langmuir, Freundlich, D-R and Sips reaching maximum removal capacity of 44.20 and 21.50 mg g^{-1} (linear) and 49.80 and 27.50 mg g^{-1} (non-linear) for C.C. NaOH and C.C. H_3PO_4 , respectively. Although the values of R^2 have shown that the data are better fitted by linear models, non-linear models have inferred physical adsorption ($E < 8$), corroborating with the results of thermodynamics ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). The thermodynamic parameters evaluated showed that the adsorption process reaches a better Q_{eq} with 25°C , that the process becomes spontaneous with the elevation of temperature and that the nature of the adsorption is predominantly physical. In adsorption of Pb^{2+} by C.C. H_3PO_4 , the adsorption process has very close Q_{eq} values (minimum and maximum of 8.90 and 9.14 mg g^{-1}), independent of the temperature evaluated, constituting a spontaneous and physical process ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$). In this study, it can be inferred that it is possible to modify canola grain residues, transforming them into activated carbon with excellent adsorptive characteristics (high porosity and surface area) to remove Pb^{2+} from water, the data being better explained by non-linear models of kinetic and equilibrium.

Keywords: Alternative adsorbents, canola carbon, adsorption models, toxic metal remediation.

1 INTRODUÇÃO

Parte dos elementos tóxicos existentes no meio ambiente são provenientes do processo natural do intemperismo das rochas, no entanto, as atividades antrópicas aceleram em grande escala a liberação desses elementos no meio ambiente, de forma que as contaminações por metais tóxicos decorrem das atividades humanas, principalmente das atividades industriais e agrícolas (SILVA et al., 2018).

Quando atingem os ambientes aquáticos, os metais tóxicos são facilmente disseminados pela água, passando a fazer parte também do sedimento do leito do rio (NAGGAR et al., 2018). Dessa forma, os metais são inseridos na cadeia alimentar, acumulado-se e bioacumulando nos tecidos dos organismos vivos (BALKHAIR e ASHRAF, 2016).

Metais tóxicos como o Pb^{2+} , não possuem nenhuma função metabólica conhecida e, dependendo das suas concentrações, podem provocar efeitos adversos nos seres vivos promovendo toxicidade, afetando as organelas celulares e induzindo a carcinogenicidade (RAJESHKUMAR e LI, 2018). Quando presentes em crianças, resultam no bloqueio da síntese de hemoglobina, promovendo anemia severa (ZHOU et al., 2018).

O Pb^{2+} é considerado um metal pesado extremamente tóxico (RAJESHKUMAR e LI, 2018), no entanto, é amplamente utilizado em diversos itens comuns que estão presentes no dia a dia de quase todos os seres humanos, como por exemplo, em aparelhos eletrônicos, eletrodomésticos e celulares, nos quais é muito comum encontrá-lo (NEEDHIDASAN et al., 2014). Desde a mineração do Pb^{2+} até o uso final são realizados diversos processos em decorrência dos quais ocorre grande geração de efluentes e resíduos, sendo por isso que contaminações continuaram ocorrendo (MOHR et al., 2018).

Diante de tal cenário, tecnologias que visem a remoção do Pb^{2+} de águas contaminadas são de grande importância ambiental. Uma forma eficiente de descontaminar os recursos hídricos contaminados é a utilização de carvão ativado comercial para adsorver esse contaminante, técnica que nem sempre se mostra economicamente viável. Por isso, diversos estudos tem tentado produzir materiais adsorventes alternativos que possam ser usados para descontaminação de águas de forma eficiente e economicamente viável (AL-SENANI e AL-FAWZAN, 2018).

Já o carvão ativado proveniente de resíduos agroindustriais tem se mostrado eficiente para remover íons metálicos de águas contaminadas (SEPÚLVEDA-CERVANTES et al., 2017; MURILLO-ACEVEDO et al., 2018; CONRADI Jr. et al., 2019). Alguns estudos demonstram de forma extensiva o uso de distintos resíduos agroindustriais na remoção de poluentes de

águas, seja na forma de carvão ou biossorventes modificados, como é o caso de resíduos provenientes do processamento da mandioca (OMOTOSHO e SANGODOYIN, 2013; OGHENEJOBOH et al., 2016; SCHWANTES et al., 2016; ESTÊVÃO Jr. et al., 2017). Contudo, diversos outros resíduos agroindustriais ainda não foram estudados com a finalidade de produzir/desenvolver carvões de elevada capacidade de sorção, esse é o caso dos resíduos da cultura da canola.

A canola é uma cultura recente, proveniente do melhoramento genético da colza e seu óleo é muito apreciado, devido ao seu conteúdo de lipídios insaturados, que lhe atribuem características desejáveis quando comparado ao óleo produzido por muitos outros grãos (GANESAN et al., 2018).

A produção de biodiesel também é bastante comum em alguns países que produzem esses grãos e a maioria das propriedades de combustível do biodiesel produzido a partir da canola é vantajosa quando comparada ao diesel convencional (DUNN, 2018). Este biodiesel é usado principalmente na mistura de diesel, reduzindo as emissões de carbono, melhorando a lubrificação e reduzindo o teor de enxofre no combustível (HASSAN et al., 2018).

A utilização de grãos de canola para produção de biodiesel e óleo gera, cada vez mais, maior quantidade de torta de canola (que é o resíduo que sobra da extração dos lipídios). Essa torta possui baixo valor agregado e, geralmente, é utilizada para suplementar a alimentação animal, na forma de um aditivo na fabricação de rações (USDA, 2018).

Uma maneira de agregar valor à torta de canola poderia ser a produção de carvão a partir desses resíduos, pois transformar um resíduo *in natura* em carvão ativado eleva sua porosidade, tornando-o um material com boas características de adsorção, principalmente elevada porosidade e área superficial. Mesmo assim, uma maneira de elevar ainda mais a porosidade desse carvão e melhorar sua capacidade de adsorção é pela ativação química por meio de reagentes químicos (Le VAN e LUONG, 2019).

Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi o de desenvolver carvões ativados modificados quimicamente a partir de resíduos de grãos de canola e avaliar a eficiência dos carvões ativados produzidos na remoção de Pb^{2+} de água contaminada. Além disso, objetivou-se escolher a melhor modelagem matemática para descrever os dados experimentais (cinética e equilíbrio). Pretende-se, dessa forma, agregar valor a esses resíduos e colaborar diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental destes sistemas produtivos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e preparo dos adsorventes

Os grãos que deram origem aos adsorventes provenientes dos resíduos da cultura da canola (*Brassica napus* L.) foram cedidos pela Universidade estadual de Maringá (Maringá - PR). No Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon, esses grãos foram triturados, secos em estufa por 36 h e submetidos a extração de óleo por meio de sistema tipo Soxhlet com n-hexano (C₆H₁₄, Nuclear) (IUPAC, 1985).

Em seguida, os materiais foram novamente secos por 48 h (a 60 °C) e a granulometria foi padronizada (peneiras de 14 e 65 mesh para partículas entre 0,212 a 1,40 mm). Para as modificações químicas, a torta de canola *in natura* foi submetida a imersão em soluções ativadoras de NaOH, e H₃PO₄ com concentração de 1,0 mol L⁻¹ na proporção de 1:10 (m v⁻¹) com agitação constante a 150 rpm durante 6 h a 60 °C. Em seguida, os adsorventes modificados foram lavados em água ultrapura para retirada do excesso da solução modificante e foram secos a 60 °C até peso constante.

Após a ativação os adsorventes foram submetidos a pirolisação pelo período de uma hora. Para realizar a pirolisação foi utilizado um forno tubular (ForteLab FT 1200 1Z) e para acomodar o material dentro desse forno, foram confeccionadas formas de aço inox com paredes 4 mm de espessura. Para atingir a temperatura requerida (750 °C) o forno foi programado para elevar sua temperatura a 25 °C min⁻¹, dessa forma a pirolisação completa com a rampa de aquecimento durou 1h30min. (Figura 1).

O procedimento acima descrito deu origem a dois materiais adsorventes que estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos materiais adsorventes produzidos a partir da torta de canola.

Material	Descrição de preparo
Carvão de Canola ativado com NaOH (C.C. NaOH)	Torta de canola pré ativada com NaOH (1 mol L ⁻¹) na proporção de 1:10 (p v ⁻¹) → secagem em estufa até peso constante → pirolisação controlada a 750 °C por 1 h na presença de nitrogênio (N ₂) → lavagem até potencial hidrogeniônico (pH) neutro → secagem em estufa até peso constante
Carvão de Canola ativado com H ₃ PO ₄ (C.C. H ₃ PO ₄)	Torta de canola pré ativada com H ₃ PO ₄ (1 mol L ⁻¹) na proporção de 1:10 (p v ⁻¹) → secagem em estufa até peso constante → pirolisação controlada a 750 °C por 1 h na presença de nitrogênio (N ₂) → lavagem até pH neutro → secagem em estufa até peso constante

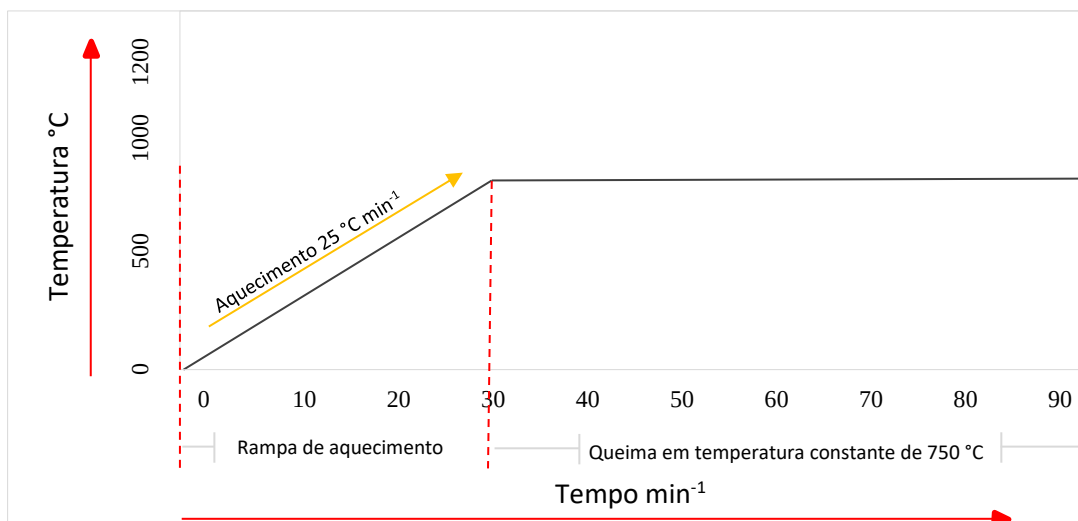


Figura 1 – Representação da pirólise dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola

2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Os elementos químicos (K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Pb e Cr) foram determinados por meio de uma digestão nitroperclórica (AOAC, 2005), seguida de determinação por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama) com curvas padrões certificados para todos os metais (GBC 932 AA). Após a digestão nitroperclórica, o teor de fósforo (P) foi determinado de acordo com Malavolta et al. (1997).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia de infravermelho (IV), de área superficial específica (ASE) e de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina (UEL) na cidade de Londrina, Paraná. A morfologia superficial dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEO JSM 6360-LV, equipado com microscopia de energia dispersiva.

Foram determinados os principais grupos funcionais presentes nos adsorventes por meio de espectroscopia de infravermelho por uso de um espectrômetro FTIR-8300 Fourier Transform (Shimadzu Infrared Spectrophotometer) (FTIR), na região compreendida entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, na qual os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram pesados 0,50 g de cada material produzido e adicionadas 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) a 0,50 mol L⁻¹ com valores de pH entre 2,00 e 13,00 (pH ajustados com HCl e NaOH - 0,10 mol L⁻¹), totalizando 12 amostras por adsorvente. Após 4 h de agitação (200 rpm), foram obtidos os valores finais de pH. Foi então determinada a variação de pH (Δ pH) ocorrida durante

o processo (pH final – pH inicial). Ao plotar os dados, o pH_{PCZ} correspondeu ao valor no qual a variável dependente (ΔpH) ultrapassou o valor da variável independente (pH inicial) - metodologia adaptada (MIMURA et al., 2010).

A estabilidade térmica (termogravimetria) dos adsorventes foi realizada na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo, por um analisador termogravimétrico (TGA 4000 Perkin Elmer), no qual as amostras foram aquecidas em temperaturas entre 30 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com vazão de 20 ml min⁻¹.

A área superficial específica (ASE), o volume e o tamanho de poros dos materiais adsorventes foi realizada utilizando o equipamento Quantachrome Nova 1200e. Para tanto, 500,00 mg dos materiais foram aquecidos a 200 °C, sob vácuo, por aproximadamente 4 h, seguida da adsorção e dessorção de nitrogênio. A ASE e o volume de poros foram calculados pelo padrão Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o tamanho de poros foi obtido pelo método Barrett – Joyner – Halenda (BJH), descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos matemáticos lineares utilizados para porosimetria

Modelos BET e BJH		
BET (BARRET e JOYNER DE ALENDA, 1951, adaptado).	$\frac{1}{v \left[\frac{p_0}{p} \right] - 1} = \frac{c - 1}{vmC} + \left(\frac{p_0}{p} \right) + \left(\frac{1}{vmC} \right)$	p e p_0 são o equilíbrio e a pressão de saturação de adsorventes á temperatura de adsorção, v é a quantidade de gás adsorvido e vm é a quantidade de gás adsorvido em monocamada, C é a constante BET, γ é a tensão superficial do nitrogênio líquido, V_1 é o volume molar do líquido, R é a constante universal do gases, T é a temperatura (77K), rm é o raio do menisco, e p/p_0 é a pressão relativa
BJH (BRUNAUER, EMMET E TELLER, 1938, adaptado).	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_1}{RT} + \frac{1}{rm}$	

2.3 Avaliação multivariada da dose de adsorvente e pH na sorção dos metais

Para verificação das condições da dose de adsorvente e pH ideais para a adsorção foi usado o delineamento central composto rotacional (DCCR). Optou-se por utilizar cinco doses de adsorvente e de pH com 4 repetições no valor central – 750,00 mg L⁻¹ com pH 5,00 (CONRADI Jr et al., 2019). Utilizou-se volumes fixos de solução monoelementar (50 ml) contendo pH ajustados com soluções 0,10 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH, contaminados com 10,00 L⁻¹ Pb²⁺, preparada utilizando sal de nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂].

Os erlenmeyers contendo as soluções contaminadas e os adsorventes foram agitados durante 90 min em *dubnoff* (200 rpm à 25 °C). As concentrações finais de Pb²⁺ foram determinados por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/Chama).

A partir da concentração final de Pb^{2+} , foram construídos gráficos de superfície de reposta utilizando a quantidade adsorvida dos metais calculada pela Equação 1.

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

na qual: Q_{ads} é a quantidade de metais adsorvidos por grama de adsorvente ($mg\ g^{-1}$), m é a massa dos adsorventes (g), C_0 corresponde à concentração inicial dos íon na solução ($mg\ L^{-1}$), C_f é a concentração do íon em solução ($mg\ L^{-1}$) e V é o volume de solução utilizado (L).

2.4 Mecanismo cinético de adsorção

Com base nos melhores resultados da dose de adsorvente e pH obtidos, foi determinado o tempo ideal do processo de sorção dos metais. Para isso, 50 mL de soluções ($10,00\ mg\ L^{-1}$) em pH 5,00 contendo 200,00 mg dos adsorventes foram agitadas em 12 intervalos de tempo (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos).

Após agitação, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada (EAA/chama). Para verificar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, foram utilizados os modelos lineares e não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos cinéticos de adsorção

Modelos cinéticos de adsorção			
Modelo	Linear	Não linear	variáveis
Pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2004)	$\log (Q_{eq} - Q_t) =$ $\log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) \times t$	$Q_t = Q_{eq} (1 - \exp(-K_1 t))$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_1 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.
Pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999; MIMURA et al., 2010)	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}} + \frac{1}{Q_{eq}} \times t$	$Q_t = \left(\frac{K_2 (Q_{eq} 0,5t)}{1 + (K_2 (Q_{eq} t))} \right)$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$): constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.
Elovich (HO e MCKAY, 2004; NASCIMENTO et al., 2014)	$Q_{eq} = A + B \ln t$	$Q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. A : constante de velocidade de quimissorção inicial ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$). B : indica o número de sítios ativos adequados para a adsorção ($g\ mg^{-1}$).
Difusão Intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963)	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	$q_t = K_d \times t^{0,5} + C$	Q_{eq} e Q_t : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio. t : tempo de equilíbrio. K_d : constante de difusão intrapartícula ($g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$). C : espessura do efeito da camada limite ($mg\ g^{-1}$).

2.5 Equilíbrio de adsorção

A partir dos resultados obtidos pelo teste de influência da concentração inicial, as isotermas de adsorção foram determinadas por modelos matemáticos lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Dubnin-Radushkevich e Sips, conforme descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos matemáticos lineares utilizados para testes de equilíbrio.

Modelos de equilíbrio de adsorção			
Modelo	Linear	Não linear	variáveis
Langmuir (Langmuir 1918)	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e}$ $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	$Q = \left(\frac{Q_m K_L C}{(1 + K_L \times C)} \right)$	C_e ou C_{eq} : concentração no equilíbrio, Q_e ou Q_{eq} : quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente, K_L ou $q_m b$ e C_m : refletem corretamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção, C_m ou q_m : capacidade máxima de adsorção, K_L ou $q_m b$: forças de interação adsorvente-adsorvente
Freundlich (Freundlich 1906)	$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_{eq}$	$Q = K_f C \times \frac{1}{n}$	C_{eq} : concentração no equilíbrio, q_{eq} : quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_f e n : parâmetros de Freundlich.
Dubinin-Radushkevich (Dubinin e Radushkevich 1947)	$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right)$	$Q = Q_s \left(\exp(-Bd) \left(RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C} \right) \right) \right)^2 \right)$	Q_{eq} : quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d : capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d : coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), ' ϵ ': potencial de Polanyi, R : constante universal dos gases ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T : temperatura (K), C_{eq} : concentração de equilíbrio em fase líquida (mol L^{-1}).
Sips (Sips 1948)	$\ln \left(\frac{Q_{eq}}{Q_{max} - Q_{eq}} \right) = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \frac{1}{n} \ln K_L$	$Q = Q_{sat} K C^{n/(1+K C^n)} + C$	Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Langmuir) (mg g^{-1}), n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente (Freundlich), e K_L é a constante relacionada as forças de interação entre adsorvente e adsorvato.

2.6 Eficiência de adsorção e dessorção (%)

Para calcular a eficiência de adsorção e dessorção, foram levadas em consideração os resultados da dose de adsorvente, pH e o tempo ideal obtido nos testes anteriores. Desta maneira, foram agitados 200,00 mg de adsorvente em 50 mL de solução com 10 diferentes concentrações de solução monoelementar de Pb^{2+} (5,00; 20,00; 40,00; 60,00; 80,00; 100,00; 120,00; 140,00; 160,00 e 200,00 mg L^{-1}), o experimento foi realizado com pH 5,00, por 40 min, rotação de 200 rpm e 25 °C. As soluções foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de equilíbrio foi determinada por EAA/chama. A Q_{ads} foi calculada conforme Equação 2 e a porcentagem de remoção dos metais calculada conforme a Equação 3.

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_f}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

na qual: %R é a porcentagem de remoção do íon pelo adsorvente, C_f é a concentração final do íon (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração inicial do íon na solução (mg L^{-1}).

Os adsorventes foram secos em estufa a 60 °C por 24 h e a massa do adsorvente obtida após a secagem, juntamente com 50 mL de solução de HCl (0,10 mol L⁻¹), foi agitada durante 40 min (200 rpm à 25 °C). A concentração final foi determinada e a dessorção foi calculada conforme a Equação 3:

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

onde, $C_{eq(des)}$ (mg L⁻¹) e $C_{eq(ads)}$ (mg L⁻¹) são as concentrações dessorvidas pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

2.7 Influência da temperatura

Para verificar a influência da temperatura no processo de adsorção foram agitados 200 mg dos materiais adsorventes em 50 mL de solução contaminada (50,00 mg L⁻¹ de Pb²⁺), com pH 5,00, rotação de 200 rpm em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C).

A partir dos resultados, calculou-se a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS), conforme descrito na Tabela 5 (SARI et al., 2007).

Tabela 5 – Modelos matemáticos utilizados na termodinâmica de adsorção.

Energia livre de Gibbs (ΔG) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\Delta G = -RT \ln K_d$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹). T é a temperatura utilizada no experimento (K).
Variação de entalpia (ΔH) e Variação de entropia (ΔS) (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008)	$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$	K_d : relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}). R : constante dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹). T é a temperatura utilizada no experimento (K).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

3.1.1 Caracterização química

A caracterização dos elementos químicos totais presentes no material precursor (torta de canola) e nos carvões ativados provenientes do resíduo de canola está descrita na Tabela 6.

De forma geral, pode-se observar que o teor de K diminuiu e que os teores de P, Cu, Zn, Fe, e Pb²⁺ se elevaram nos carvões ativados em relação ao material *in natura*, observa-se também que para C.C. NaOH os teores de Ca, Mg e Mn foram elevados, e que esses mesmos

elementos diminuíram no C.C. H_3PO_4 . Não foram detectados teores de Cd^{2+} e Cr no material *in natura* e nos carvões ativados.

Tabela 6 - Caracterização dos elementos químicos totais no material precursor (MP) e nos carvões ativados provenientes dos resíduos de canola

Adsorvente	K	P	Ca	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Cd	Pb	Cr
	----- g kg ⁻¹ -----				----- mg kg ⁻¹ -----						
MP	15,50	1,83	6,60	5,60	16,00	91,00	85,00	243,00	< LQ	21,00	< LQ
C.C. NaOH	1,20	3,48	22,65	12,45	23,00	352,00	507,00	1489,00	< LQ	36,00	< LQ
C.C. H_3PO_4	2,70	11,24	3,10	1,90	60,00	1900,00	61,00	852,00	< LQ	27,00	< LQ

% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao C. *in natura*

C.C. NaOH	-92,26	190,16	343,18	222,32	143,75	386,81	596,47	612,76	< LQ	171,43	< LQ
C.C. H_3PO_4	-82,58	612,02	-53,03	-66,07	375,00	2087,91	-28,24	350,62	< LQ	128,57	< LQ

MP: Material precursor., LQ (limites de quantificação): K = 0,01; Ca = 0,005; Mg = 0,005 (g kg⁻¹); Cu = 0,005; Fe = 0,01; Mn = 0,01; Zn = 0,005; Cd = 0,005; Pb = 0,01; Cr = 0,01 (mg kg⁻¹).

De forma geral, é possível observar que os teores de K foram reduzidos após as ativações no material precursor. Os teores de P, Zn e Fe, quando comparados ao material *in natura*, apresentaram-se mais elevados para todos os carvões ativados produzidos. A redução de K após a ativação química de adsorventes foi observada por Schwantes et al. (2016), os quais explicam que o contato entre o material precursor e o ativador promovem a extração desse elemento. Além disso, redução de um elemento presente no material precursor também pode ocorrer devido à volatilização de massa durante a pirólise (ZHAO et al., 2014).

O carvão produzido com ativação química por H_3PO_4 apresentou maior quantidade de P na sua composição final, Mopoung et al. (2015), explicam que é esperado que o material precursor seja modificado e possua características do reagente químico ativador.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas do C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 foram observadas nas ampliações de 100, 3000 e 10000 vezes (Figura 2). Para o C.C. NaOH, pode-se observar uma heterogeneidade na superfície do adsorvente em formato de esponja, são observados poros e cavidades que podem conferir capacidade de adsorção ao material ativado, no entanto, alguns poros parecem estar fechados. C.C. H_3PO_4 demonstra porosidade melhor desenvolvida, com poros bem desenvolvidos e distribuídos.

O NaOH, por ser uma base forte de alta solubilidade, ocasionou superfície irregular, heterogênea e com cavidades (Figuras 2A, B e C). De fato, essas características obtidas auxiliam na adsorção de metais, devido a heterogeneidade da superfície dos adsorventes, sugerindo maior área superficial específica para o processo.

Alguns trabalhos têm sido realizados para elevar a eficiência de adsorção de metais utilizando pré tratamento químico em adsorventes de origem vegetal agroindustrial, devido ao baixo custo agregado, os resultados demonstram êxito na melhoria das características do material *in natura* (GONÇALVES Jr., 2018) e (SCHWANTES et al., 2018).

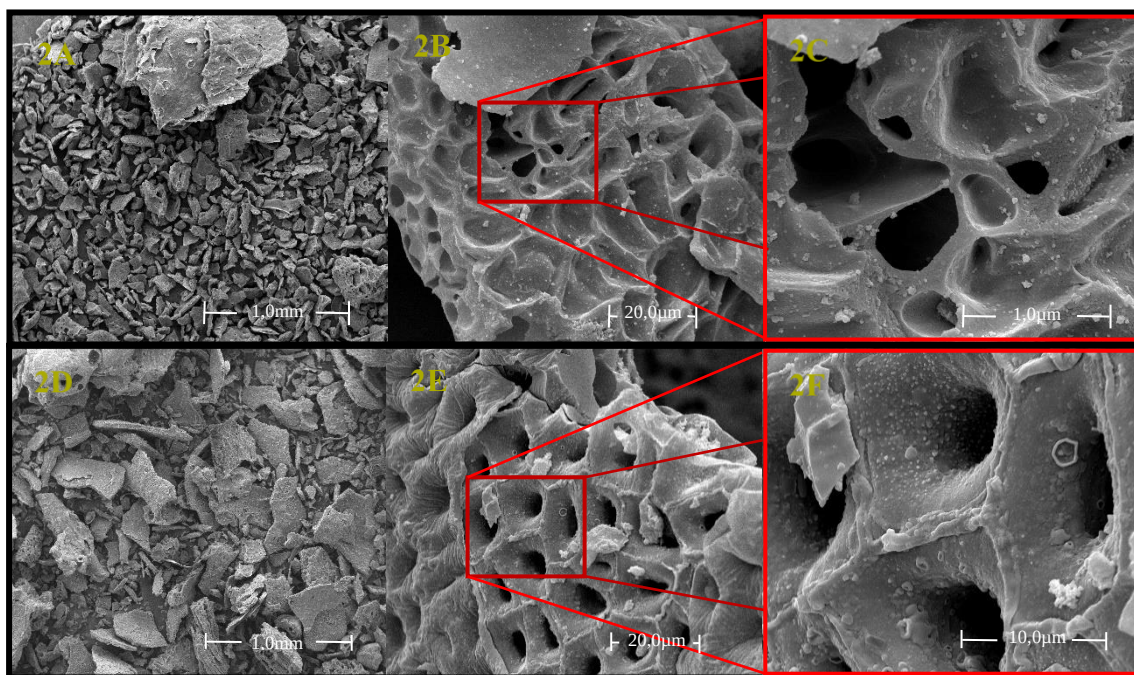


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado com NaOH (C.C. NaOH) 100 (2A), 3000 (2B) e 10000 vezes (2C) e para o carvão ativado com H_3PO_4 (C.C. H_3PO_4) com ampliação 100 (2D), 3000 (2E) e 10000 vezes (2F)

3.1.3 Porosimetria dos adsorventes (BET e BJH)

Na Figura 3, estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de BET para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 , que são utilizadas para a determinação da Área Superficial Específica dos adsorventes modificados, bem como volume e diâmetro de poro.

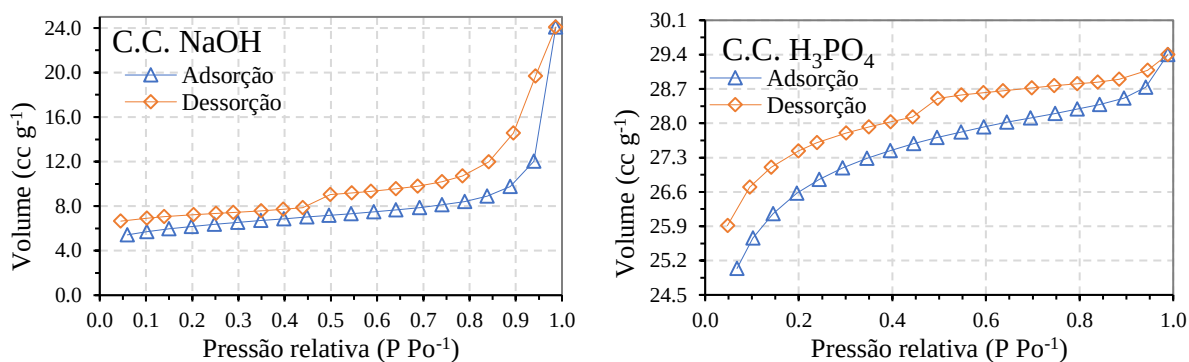


Figura 3 – Isotermas de adsorção e dessorção de BET de C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

Na Tabela 7 é possível verificar a área superficial, o volume médio e o diâmetro médio dos poros dos adsorventes.

Tabela 7 - Área superficial, volume e diâmetro de poros para os adsorventes provenientes do resíduo da canola

Parâmetros	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (nm)
C. <i>in natura</i>	0,194	0,001	8,487
C.C. NaOH	104,700	0,152	1,698
C.C. H ₃ PO ₄	0,784	0,001	1,731
% de aumento (+) ou redução (-) em relação ao C. <i>in natura</i>			
C.C. NaOH	53969,10	20132,50	-80,00
C.C. H ₃ PO ₄	404,20	190,70	-79,60

Observa-se na Tabela 7 que os carvões ativados resultaram em maior área superficial, maior volume de poros e menor diâmetro de poros que o material *in natura*. Isso ocorre porque a carbonização de um material impregnado com reagentes químicos acelera e eleva a degradação térmica e o processo de volatilização, elevando, consequentemente, o desenvolvimento de poros e a área de superfície do carvão ativado (YORGUN e YILDIZ, 2015).

Durante a ativação, a hidroxila presente no NaOH, induz à fragmentação e à solubilização da lignina e da hemicelulose, isso ocorre por serem mais amorfas e menos polimerizadas do que o componente celulósico (JOHNSON et al., 1999).

O resultado da ação do NaOH no material precursor é a formação de um material predominantemente microporoso, resultados confirmados pelos estudos de Le Van e Luong (2014), que produziram carvões ativados a partir de cascas de arroz, ativadas com NaOH em quatro diferentes temperaturas e observaram que todos os carvões havia predominância de microporos.

Já o ácido fosfórico promove a despolimerização, a desidratação e a redistribuição de biopolímeros constituintes, favorecendo também a conversão de compostos alifáticos em compostos aromáticos (YORGUN e YILDIZ, 2015). A morfologia celular original do precursor é perdida porque uma grande parte da estrutura celulósica é degradada e extraída do interior para o exterior da partícula. A reorganização intensiva modifica as características iniciais do precursor e isso modifica a estrutura mesoporosa e macroporosa (JOHNSON et al., 1999).

O carvão produzido com H₃PO₄ demonstrou maior diâmetro de poros e menor área superficial quando comparado ao C.C. NaOH. Na produção de C.C. H₃PO₄, observa-se uma maior estabilização que pode estar relacionada à formação de uma camada física protetora no entorno do carvão (formação de metafosfato C-O-PO₃), que interfere na formação de poros (ZHAO et al., 2014; ZHAO et al., 2017). O carvão com H₃PO₄ também demonstrou uma

porosidade melhor definida que o carvão ativado com NaOH (Figura 2D, E e F), assemelhando-se a um material com estrutura cristalina, assim como observado por Ilomuanya et al. (2017).

3.1.4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A Figura 4 e a Tabela 8, fornecem uma descrição detalhada das frequências espectrais da canola *in natura* e dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola (MOVASAGHI et al., 2008).

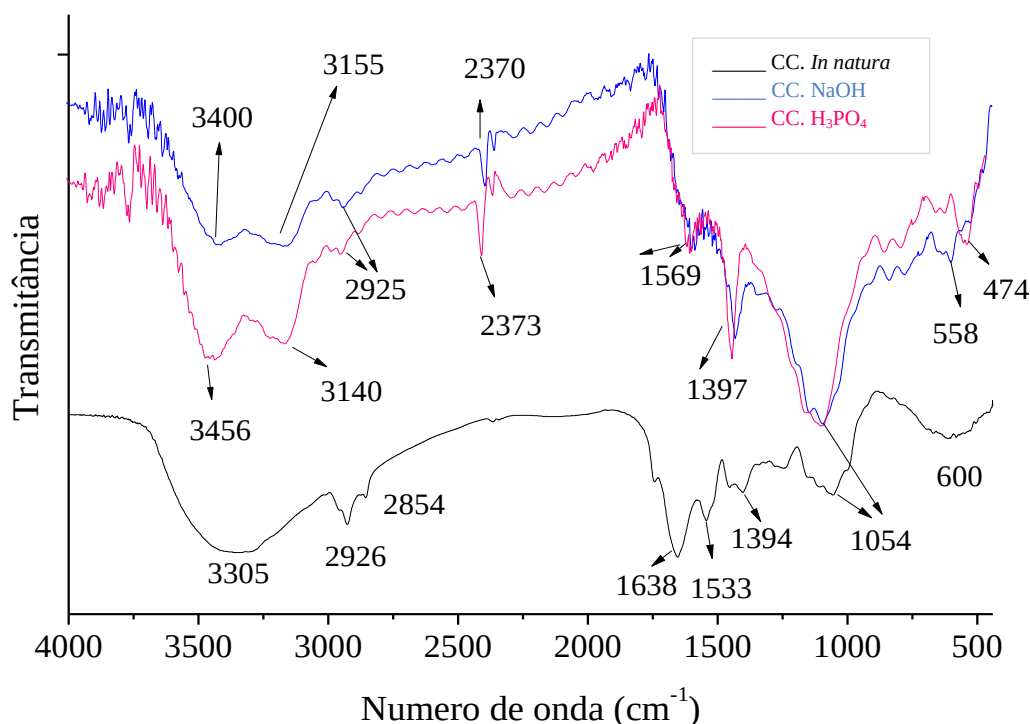


Figura 4 – Espectros de Infravermelho do C. *in natura*, C.C. NaOH e C.C. H₃PO₄

A Tabela 8, fornece uma descrição detalhada das frequências espectrais da canola *in natura* e dos carvões ativados produzidos a partir de resíduos de canola e a partir desses dados é possível observar a formação de novos grupos funcionais nos carvões ativados e o desaparecimento de bandas existentes na canola *in natura*.

Na canola *in natura*, foram encontrados grupamentos funcionais semelhantes aos encontrados por Dhabhai et al. (2013b), que também avaliaram resíduos de canola *in natura* como adsorvente. Os autores também observaram alongamento -CH (banda 2926 e 2854), explicados pela presença de carboidratos que possuem -CH em sua composição (DHABHAI et al., 2018), e bandas entre 3300-3450 cm⁻¹, atribuídas ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a), indicando a presença de proteínas (STUART, 2007). Fato esperado, devido ao elevado teor de proteína bruta na composição da torta de canola (XIN e YU, 2013).

Bandas com comprimento de onda acima de 1909 foram encontradas apenas no material *in natura*. Comportamento semelhante também foi observado por Angin e Şensöz (2014), quando os autores compararam a torta da colza com biocarvões (Biochar) produzidos a partir desse material. Os autores relataram que as bandas na região entre 1250 – 1800 cm^{-1} (alcanos e aromáticos) desapareceu completamente devido à pirolisação. Nos carvões ativados produzidos no presente estudo, foram observadas bandas nesse comprimento de onda, mas em comprimentos de onda diferentes dos encontrados na canola *in natura*.

Tabela 8 - Espectros de FTIR encontrados na canola *in natura* e nos carvões produzidos a partir dos resíduos de canola

n° de onda	Possíveis grupos funcionais
3456, 3400 e 3305 3140 e 3155	A banda larga encontrada entre 3300-3450 cm^{-1} é atribuída ao alongamento -OH (DHABHAI et al., 2013a). Indicando a presença de proteínas na torta de canola (STUART, 2007; SHI et al., 2016). Bandas de FTIR encontradas entre 3700 e 3100 cm^{-1} indicam ligações OH (grupo hidroxila) presentes em celulose (HISHIKAWA et al., 2010; SHI et al., 2016).
2925, 2926, 2854, 2373 e 2370	Bandas na faixa de 2360 – 2931 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento -CH (DHABHAI et al., 2013b). Indicando a presença de ceras (STUART, 2007)
1771	As bandas com comprimento de onda entre 1830 e 1650 indicam ligações do tipo C=O (ROCHA, 2006), ligado a presença de ésteres (QUEIROZ et al., 2014)
1638, 1569, 1533, 1397 e 1394	As bandas na faixa de 1149 a 1689 cm^{-1} podem estar relacionados aos alongamentos de N-H, C-O e C=O (NAKAMOTO, 2008). Além disso, as bandas 1638, 1533 e 1394 indicam presença de resina e proteína, e a banda 1394 ainda indicam a presença de óleos (STUART, 2007),
1054	As bandas em 1050 – 1100 cm^{-1} são atribuídas a C-H-O que estão presentes nos carboidratos, como celulose e hemicelulose (CHUNDAWAT et al., 2007). Bandas características no número de onda de 1054 cm^{-1} indicam a presença de lignina (ADAPA et al., 2010). Podendo ainda estarem associados a presença de óleos (STUART, 2007).
979, 977 e 976	As bandas intensas entre 900 e 1250 cm^{-1} estão relacionadas a C-O-C (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Ambos indicam a presença de óleos (STUART, 2007)
798, 741 e 600	As bandas entre 600 e 900 cm^{-1} correspondem as vibrações de alongamento C-H aromáticos que indicam a presença de hidrogênio aromático (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Uma pequena banda em 898 cm^{-1} se deve ao alongamento anular antissimétrico de celuloses amorfas (DHABHAI et al., 2013a). As bandas abaixo de 750 cm^{-1} indicam presença de óleos (STUART, 2007).
558, 469	469 cm^{-1} está relacionada com as vibrações características dos grupos Si-O (LÍBANO et al., 2012).

Além disso, para os autores citados, as bandas entre 600 e 900 cm^{-1} correspondem à vibrações de alongamento C-H, indicando a presença de hidrogênio aromático adjacente na amostra de biocarvão, além disso, não apareceram nas amostras de biomassa da colza (ANGIN e ŞENSÖZ, 2014). Comportamento também observado no presente estudo quando da comparação dos carvões provenientes de resíduos de semente de canola em relação ao material *in natura*. Tais semelhanças podem ser devidas à colza ser a precursora da canola (NATH et al., 2016).

Outro fator a ser observado é que algumas bandas criadas nos carvões, embora não estivessem presentes no material *in natura* ainda indicam a presença de compostos que estavam presentes inicialmente no material *in natura*, por exemplo, a presença dos comprimentos de onda 1394 e 1054 na canola *in natura*, e 1385 e 779 nos carvões ativados, o que leva a inferir que há presença de óleos e ceras em ambos materiais. A banda forte e larga que apontou a presença de proteína no material *in natura* desapareceu completamente nos carvões

(comprimento de onda = 3305), mas nestes, as proteínas foram evidenciadas nos carvões pelo comprimento de onda 1385 (STUART, 2007).

3.1.5 Termogravimetria (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG), foram realizadas para verificar o comportamento da perda de massa de torta de canola após o tratamento com NaOH e H₃PO₄. As curvas de TG e DTG podem ser observadas na Figura 5.

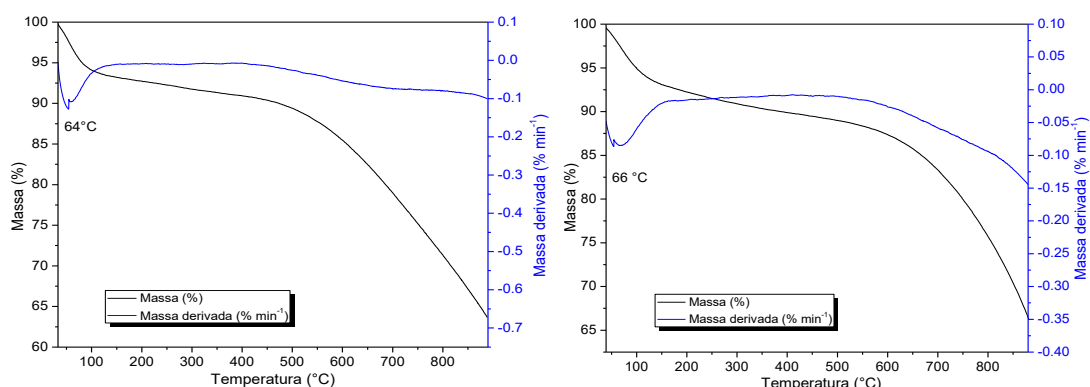


Figura 5 – Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) para os carvões ativados provenientes do resíduo da canola

Na Figura 4, nota-se a ocorrência de perda de massa entre 64 °C (C.C. NaOH) e 66 °C (C.C. H₃PO₄), picos ligados principalmente à perda de água, que é caracterizada pela perda de peso na nessa faixa temperatura (25 a 150 ° C) (BEDANE et al., 2018).

Após o primeiro pico não foram detectadas outras perdas de massa no carvão ativado, a partir do que se pode inferir que o material celulósico e hemicelulósico, comum em resíduos agrícolas, foi perdido durante a pirolisação (YAN et al., 2019).

3.1.6 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um sólido particular não tem excesso de cargas líquidas em sua superfície. Este parâmetro é muito importante, pois permite a predição da carga superficial do adsorvente em função do pH, já que em pH menor que o pH_{PCZ} a carga superficial do sólido é positiva, e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} a carga superficial é negativa (RIBEIRO et al., 2017).

Dessa forma, tanto o pH_{PCZ} dos carvões ativados, quanto o pH do meio líquido é de fundamental importância para auxiliar a explicar os fenômenos que ocorrem durante o processo de adsorção (MOHAMMADI et al., 2014). Nesse estudo, após a determinação do pH_{pcz} dos carvões C.C. NaOH e C.C. H₃PO₄, pode-se constatar que o pH_{PCZ} foi 3,66 e 10,83 respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 6, para ambos carvões.

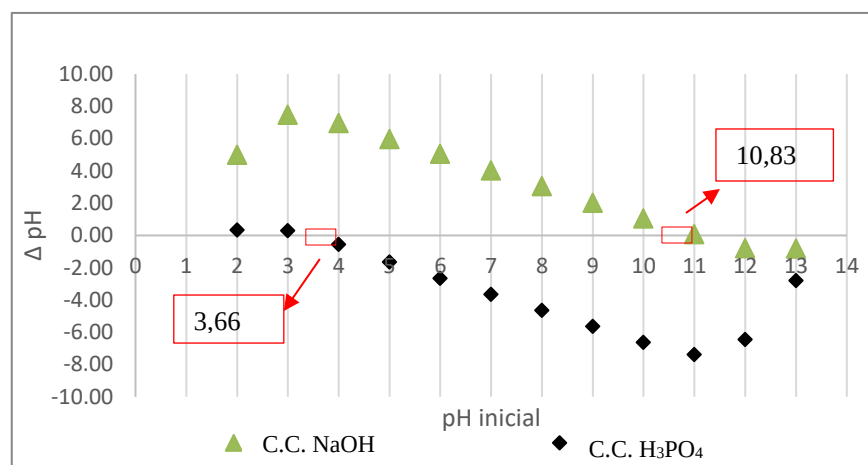


Figura 6 – Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões provenientes de resíduo de canola – C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

Observa-se que o uso do ácido para ativação do material precursor gerou um carvão ativado com pH_{PCZ} mais ácido e que o uso de NaOH resultou em um pH_{PCZ} mais elevado. Isso se deve ao fato de o material precursor ser modificado pelo agente ativante, comportamento que era esperado, visto que a ativação com ácido tende a elevar a funcionalidade de grupos ácidos (BELAYACHI et al., 2015).

Nestes casos, quando o pH da solução for $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletronegativa, favorecendo a adsorção de cátions metálicos como Pb^{2+} . Caso o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a superfície do adsorvente é eletropositiva, na qual íons H^+ competem efetivamente com os cátions metálicos, repelindo-os da superfície diminuindo a eficiência na adsorção.

3.2 Análise multivariável da influência da massa dos adsorventes e do pH da solução

Na Tabela 9 se encontra os resultados da análise multivariável por meio do delineamento central composto rotacional (DCCR), a partir do qual pode-se otimizar o procedimento experimental e verificar a influência entre as variáveis estudadas na quantidade adsorvida dos íons de Pb^{2+} sobre os adsorventes C. *in natura*, C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

Tabela 9 - Análise de Variância (ANAVA) do modelo previsto para influência da dose de carvão ativado proveniente de resíduos de canola (C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4)

FV	GL	----- Pb^{2+} -----	
		C.C. NaOH	C.C. H_3PO_4
Massa (L)	1	1,321**	0,500**
Massa (Q)	1	0,272**	0,130**
pH (L)	1	0,001	0,144**
pH (Q)	1	0,000	0,043
Massa x pH	1	0,000	0,027
Resíduos	6	0,015	0,110
Total	11		

*Significativa a 5% de probabilidade pelo teste F, obtido através dos graus de liberdade do tratamento e dos resíduos, (BARROS et al., 2010).

^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste F. FV: Fatores de variação. GL: Graus de liberdade. L: linear. Q: quadrática.

De acordo com a Tabela 9, houve uma diferença significativa, ao nível de 5% de significância, para as doses de adsorventes para ambos carvões ativados. Quanto ao pH, ocorreu diferença significativa para o ajuste linear pela adsorção por C.C. H_3PO_4 . Não foram observadas diferenças significativas para a interação dose de adsorvente *versus* pH.

Mesmo quando não significativo, o pH da solução aquosa é um fator importante que influencia a remoção de íons de metálicos, bem como as propriedades de superfície do adsorvente e que pode, portanto, afetar a extensão da adsorção (MOHAMMADI et al., 2014). Para Mohammadi et al. (2014), a remoção de íons de corante de Mg e Pb^{2+} aumentou lentamente à medida que o pH foi elevado de 2,00 para 8,00. No entanto, os autores salientam que no caso de pHs maiores que 8,00 podem ocorrer precipitações na forma de hidróxido de chumbo ($\text{Pb}(\text{OH})_2$).

Por isso, neste estudo, optou-se por utilizar valores de pH = 5,00, escolha que se deu também pelo fato de um dos carvões ativados produzidos ter sido ativado com NaOH: a ativação com essa base deixa o material mais alcalino, e durante a adsorção, o meio líquido pode ter seu pH elevado, o que poderia resultar em precipitação química dos íons em solução.

Os gráficos de pareto para a adsorção dos íons de Pb^{2+} pelos adsorventes C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 estão representados na Figura 7, e suas equações estão disponíveis na Tabela 10.

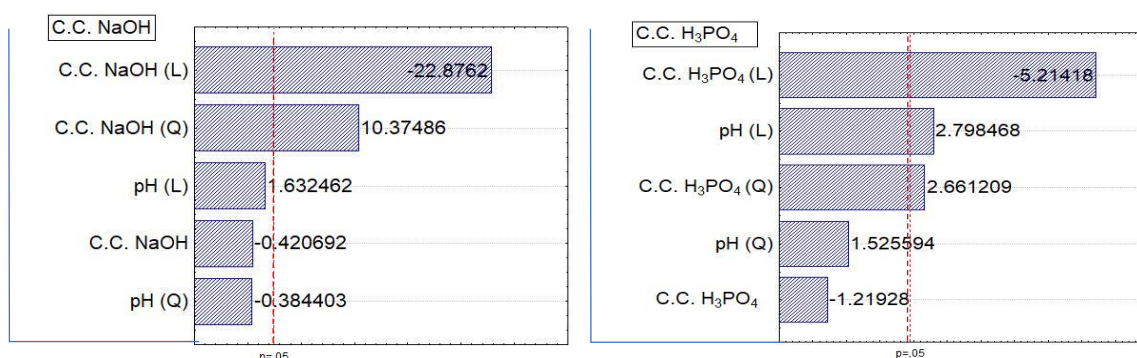


Figura 7 – Gráficos de Pareto obtidos no planejamento DCCR para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução na adsorção de Pb^{2+}

No presente estudo, menores doses de adsorvente resultaram em maiores taxas de adsorção de Pb^{2+} (4 g L^{-1}). Nos estudos de Salem et al. (2017), que avaliaram a remoção de azul de metileno por adsorventes provenientes de resíduo do beneficiamento de arroz, os autores comprovaram que doses reduzidas de adsorvente removiam menores quantidades de contaminante, mas se a dose fosse constantemente e minimamente elevada, a remoção também se elevaria de forma gradativa, atingindo um ápice e entrando em declínio na sequência. Em uma analogia comparativa com os resultados obtidos nos estudos de Salem et al. (2017), é possível inferir que no presente estudo o intervalo de doses não abrangeu um intervalo adequado

para encontrar a curva de declínio após atingir uma dose de adsorvente ideal (AHMAD et al., 2015).

Na Figura 8, observa-se que maiores doses de adsorvente (25 g L^{-1}) resultaram em menores taxas de remoção de Pb^{2+} e que, conforme a utilização de menores doses, o Q_{eq} foi elevado gradativamente, não ocorrendo a formação de uma superfície côncava com região de máxima nos gráficos de superfície, o que indicaria a região de máxima remoção de íons de Pb^{2+} do meio líquido. Contudo, quando não há a formação de regiões de máxima remoção do contaminante no estudo multivariável, deve-se escolher doses de adsorvente que estejam mais afastadas da região de mínima remoção (NOVAES et al., 2017).

Comportamento semelhante aos encontrados nos estudos de adsorção de Salem et al. (2017), foi observado por Padmavathy et al. (2016), que estudaram a adsorção de Cr^{6+} por nanopartículas de magnetita. De acordo com os autores, após atingir a dose que resulta na adsorção máxima do contaminante, à medida que a dosagem de adsorvente continua sendo elevada, as taxas de adsorção diminuem, pois a menor concentração de adsorvente infere em maior número de sítios ativos disponíveis, pois em dosagens elevadas pode ocorrer agregação de partículas que formam aglomerados e diminuem a área superficial que entra em contato com o contaminante, reduzindo consequentemente os sítios ativos disponíveis para adsorção.

A maior eficiência de remoção com o uso de menores doses de adsorvente é uma característica desejável, visto que o uso de menores doses resulta em menores custos para o processo de sorção de íons metálicos de águas contaminadas (SCHWANTES et al., 2018).

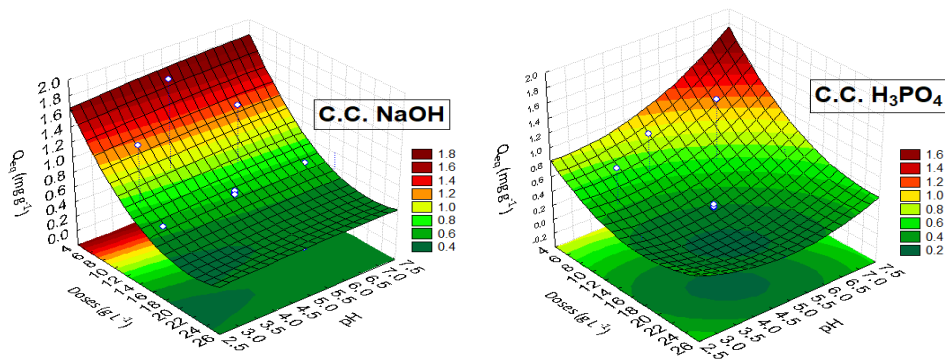


Figura 8 – Gráfico de superfície de resposta para análise multivariável da dose de adsorvente e do pH da solução pela quantidade adsorvida (Q_{ads}) de Pb^{2+} .

Tabela 10 – Equação de análise de superfície de resposta da quantidade adsorvida (Q_{ads}) dos íons de Pb^{2+} pelos carvões modificados quimicamente

Carvão	Q_{ads}	R^2
	Pb^{2+}	
C.C. NaOH	$2,123 + 0,075x - 0,004x^2 - 0,176y + 0,004y^2 - 0,001xy$	0,991
C.C. H_3PO_4	$1,396 - 0,190x + 0,041x^2 - 0,079y + 0,003y^2 - 0,008xy$	0,978

3.3 Mecanismo cinético de adsorção

A Figura 9 apresenta o efeito do tempo de contato dos íons de Pb^{2+} em função dos adsorventes C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

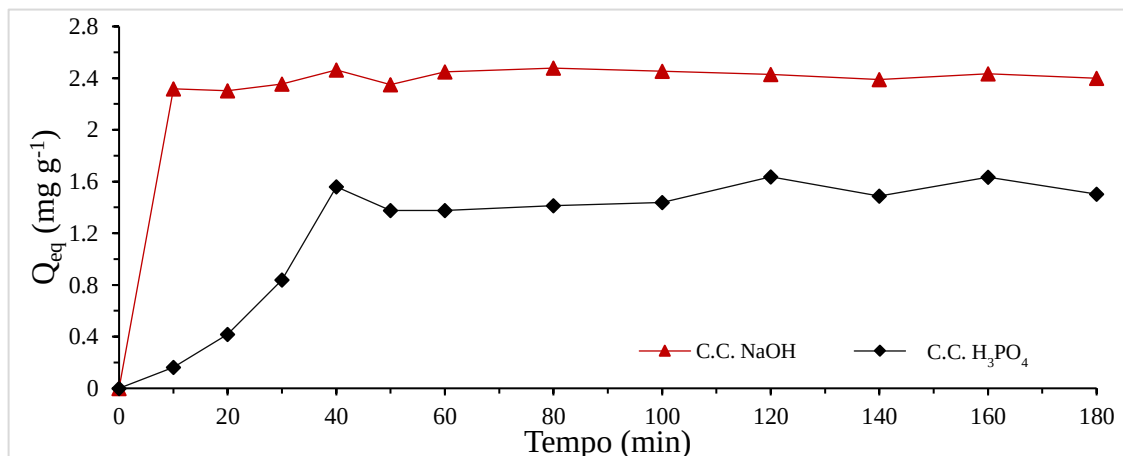


Figura 9 – Efeito do tempo de contato do C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 na remoção de íons metálicos de Pb^{2+} .

É possível observar que para C.C. NaOH, ocorreu constância no valor de Q_{eq} durante o período avaliado, demonstrando equilíbrio a partir de 10 min. de contato entre o adsorvente e o adsorvato, o mesmo ocorreu para C.C. H_3PO_4 a partir de 40 min., sendo possível inferir que, embora o maior Q_{eq} para esse adsorvente tenha ocorrido com 120 min., o incremento no valor de Q_{eq} é relativamente baixo quando comparado ao valor atingido aos 40 min., não justificando o uso de tempo superior a 40 min. para adsorção.

Para interpretação dos dados, os valores obtidos foram submetidos aos modelos cinéticos lineares e não lineares de adsorção. Essas avaliações permitem a interpretação do impacto da distribuição dos erros e, dessa forma, é possível escolher qual tipo de regressão (linear e não linear) se adequa melhor aos dados experimentais (KAJJUMBA et al., 2018).

A cinética de adsorção de íons de Pb^{2+} sobre os adsorventes modificados com NaOH e H_3PO_4 foi avaliada pelos modelos lineares e não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula; os resultados dos modelos lineares estão descritos na Tabela 11 e as linearizações dos modelos pode ser observada na Figura 10.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos dos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio ($Q_{eq(exp.)}$) obtidos no estudo de adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4

		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich			
		K_1 (min^{-1})	$Q_{eq\ (cal.)}$ (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$Q_{eq\ (cal.)}$ (mg g^{-1})	R^2	A ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	B (g mg^{-1})	R^2	
Pb	C.C. NaOH	0,026	0,241	0,665	6,009	2,421	0,999	2,185	0,049	0,785	
	C.C. H_3PO_4	0,006	2,044	0,836	0,059	1,649	0,999	0,889	0,508	0,840	
Difusão intrapartícula											
		----- K_{id} -----			----- C_i -----			----- R^2 -----			$Q_{eq(exp.)}$ (mg g^{-1})
		(g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)			(mg g^{-1})						
		Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	Reta A	Reta B	Reta C	
Pb	C.C. NaOH	40,476	42,293	-28,172	-20,455	-96,262	79,231	0,540	0,399	0,970	
	C.C. H_3PO_4	2,944	36,265	-12,421	2,937	-42,217	32,100	0,968	0,995	0,569	

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : 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^2 : coeficiente de determinação ajustado; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite.

Na Tabela 12, estão apresentados os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula; é possível observar que foram obtidos bons ajustes nos dados experimentais, com valores de $Q_{eq(exp.)}$ e o $Q_{eq(calc.)}$ próximos entre si.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Difusão intrapartícula e quantidade de metal adsorvido no equilíbrio (Q_{eq}) obtidos no estudo de adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4

		----- Pb^{2+} -----			
Modelo não linear	Parâmetro	C. C. NaOH		C. C. H_3PO_4	
		valor	se	valor	se
Pseudo primeira ordem	K_1	2,411	0,016	1,58	0,10
	$Q_{eq(cal.)}$ (mg g^{-1})	0,317	0,054	0,03	0,00
	R^2	0,994		0,95	
Pseudo segunda ordem	K_2	0,604	0,193	0,012	0,005
	$Q_{eq(cal.)}$ (mg g^{-1})	2,441	0,017	2,015	0,236
	R^2	0,996		0,922	
Elovich	A	2,40E+20	4,30E+21	0,063	0,027
	B	22,554	7,531	1,794	0,485
	R^2	0,996		0,890	
Difusão intra partícula	K_{id}	0,106	0,039	0,132	0,020
	C_i (mg g^{-1})	1,382	0,344	0,044	0,164
	R^2	0,344		0,822	

K_1 : constante de velocidade de primeira ordem; Q_{eq} : quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio; K_2 : 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^2 : coeficiente de determinação ajustado; K_{id} : constante de difusão intrapartícula; C_i : sugere a espessura do efeito da camada limite; se: soma dos erros.

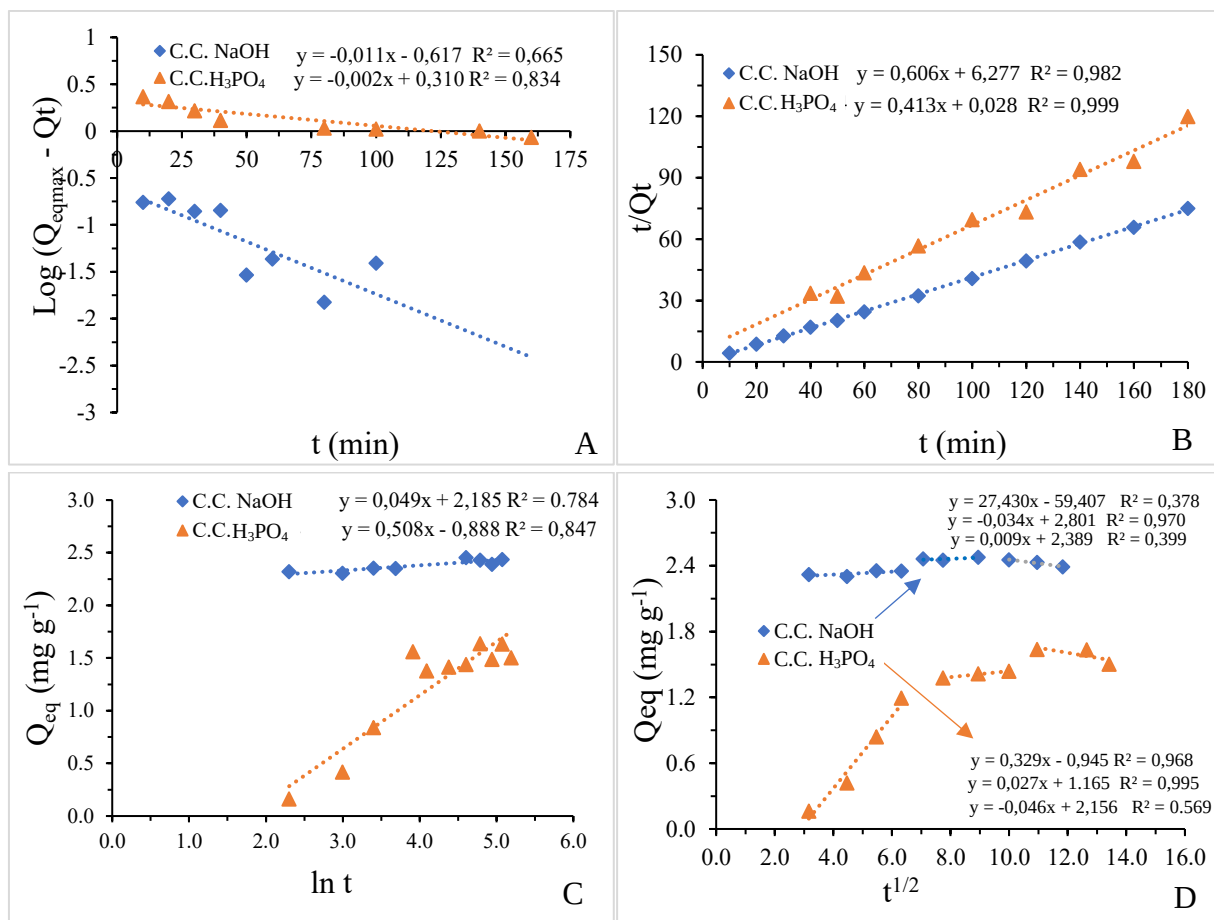


Figura 10 – Modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

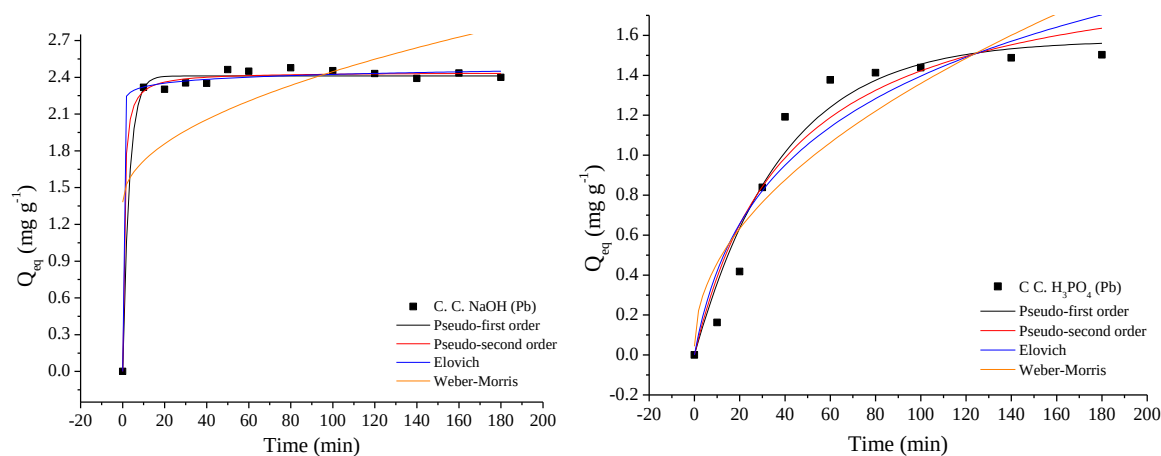


Figura 11 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula para a adsorção de Pb^{2+} (a) por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 (b).

De acordo com a Tabela 11, o modelo linear de pseudo-segunda ordem demonstrou melhor ajuste (R^2) em relação aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Observa-se também, que os valores de $Q_{eq(exp.)}$ e o $Q_{eq(calc.)}$ ficaram próximos entre si.

Estudando a cinética e adsorção, outros autores, tais como, Gonçalves Jr. et al. (2016), Nacke et al. (2016) e Coelho et al. (2018), também obtiveram melhor ajuste matemático pelo modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cr^{3+} . A vantagem de uma equação de pseudo-segunda ordem como uma expressão estimar os valores dos modelos cinéticos está em sua pequena sensibilidade para a influência do erro experimental aleatório, o que pode resultar em melhores ajustes (MOUSSOUT et al., 2018).

Em contrapartida, os modelos não lineares (Tabela 12 e Figura 11) indicam bons ajustes para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e Elovich. A diferença de ajustes mostra que a precisão das formas linearizada e não-linearizada depende do tipo adsorvente e do adsorvato e das condições experimentais envolvidas no processo (MOUSSOUT et al., 2018).

Além disso, a regressão não linear considera geralmente a minimização ou maximização da distribuição de erros entre os dados experimentais e o gráfico (ou comportamento) o que é previsto com base nos seus critérios de convergência, e isso não ocorre pelo ajuste dos modelos lineares (CAN, 2015).

Embora alguns erros sejam considerados relativamente altos, como os observados para os valores de A para o modelo de Elovich, os melhores ajustes (e erros menores) para os modelos não lineares apontam para o melhor ajuste desses modelos em relação ao processo de adsorção e seus resultados observados.

Todavia, em quase todo estudo de adsorção, formas lineares têm sido usadas para concluir o melhor modelo cinético que influencia o mecanismo de adsorção, isso pode ser um erro, pois em determinados casos, como no presente estudo, mesmo com alguns erros consideravelmente elevados, os modelos matemáticos não lineares se adequam melhor aos dados experimentais (KAJJUMBA et al., 2018).

A tendência de melhor ajuste pelos modelos não lineares foi também observada em estudos anteriores na adsorção de fluor por limonita (SAHIN e TAPADIA, 2015), de corante (laranja disperso 25) por carvão ativado comercial (MARKANDEYA et al., 2015), de complexos de ródio por resina fenol-formaldeído (CAN, 2015) e de Cd^{2+} por adsorventes a base de quitosana (MOUSSOUT et al., 2018).

Quanto à difusão intrapartícula, novamente a forma linear parece ter se ajustado melhor aos dados experimentais. Observa-se que um perfil multilinear (Figura 10D) foi obtido para a plotagem do modelo de difusão intrapartícula e este gráfico não passou pela origem, o que sugere que a difusão da camada limite também ocorreu na captação de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 (INYINBOR et al., 2016).

Observa-se, por esse modelo (Figura 10 D), que o processo de adsorção tende a ser seguido por três estágios lineares: o primeiro estágio linear ocorre devido ao transporte das moléculas de Pb^{2+} da solução em massa para a superfície externa do adsorvente, o segundo parece se referir à difusão que ocorre em mesoporos e microporos (HU et al., 2019), o terceiro estágio evidencia a dessorção que ocorre no final do processo de adsorção (indicando que a reta é traçada no sentido decrescente), demonstrado pelo valor negativo de K_{id} .

3.4 Equilíbrio de adsorção

Os parâmetros das linearizações provenientes dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich foram obtidos pelas linearizações representadas na Figura 12.

Bons ajustes matemáticos foram obtidos pelas linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich na adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 . No entanto, foi obtido valor de R^2 inferior para o modelo de Freundlich com uso de C.C. NaOH ($R^2 = 0,965$). Mesmo demonstrando R^2 inferior, esse ajuste poderia descrever bem os dados experimentais, para Hao et al., (2014) um R^2 acima de 0,918 pode descrever bem os dados experimentais.

Embora ambos os carvões tenham obtido elevado R^2 para a linearização pelo modelo de Langmuir, o valor de Q_m demonstra maior capacidade de remoção de íons de Pb^{2+} por C.C. NaOH. A maior capacidade de remoção de Pb^{2+} por C.C. NaOH pode ter ocorrido pela diferença do tamanho dos poros obtidos em cada carvão. Na microscopia eletrônica de varredura, Figura 2 (A-F), observa-se que o C.C. NaOH é mais mesoporoso e que C.C. H_3PO_4 possui predominância de microporos. Dessa forma, devido ao raio iônico dos íons de Pb^{2+} , que é 1,19 Å (BOOSTANI et al., 2018), uma maior afinidade pode ter ocorrido com C.C. NaOH que apresentou superfície mesoporosa.

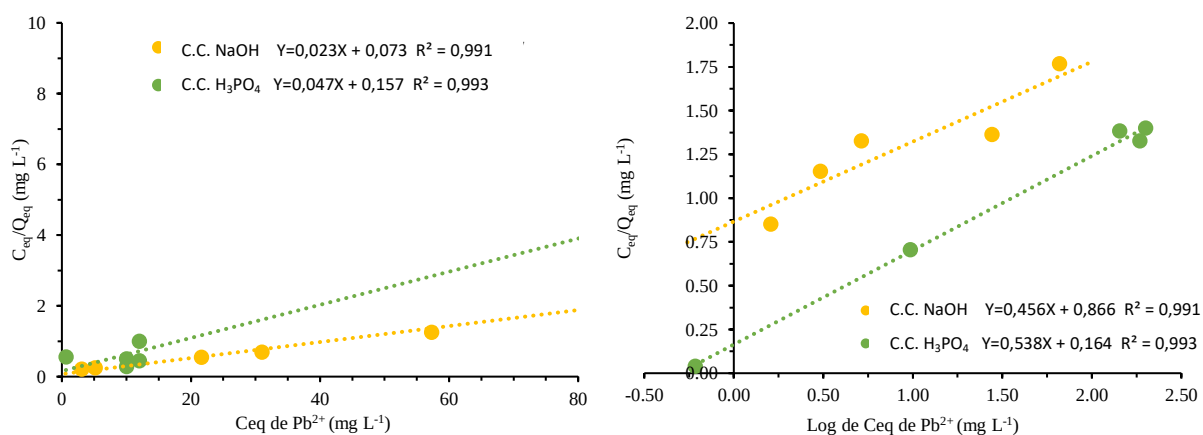


Figura 12 – Linearização dos modelos matemáticos de adsorção dos materiais adsorventes C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 por Langmuir e Freundlich para adsorção de Pb^{2+} .

Na Tabela 13 é possível observar os parâmetros provenientes das linearizações dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e D-R.

Tabela 13 – Parâmetros dos modelos matemáticos lineares de Langmuir, Freundlich e D-R relacionados a adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4

	----- Constantes de Langmuir -----				----- Constantes de Freundlich -----			----- D-R -----			----- Sips -----		
	Q_m (mg g ⁻¹)	b ou K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2	Q_d	E	R^2	n	K_s	R^2
C.C. NaOH	44,248	0,310	0,129	0,991	2,460	1,574	0,965	0,0013	11,471	0,992	0,949	0,059	0,966
C.C. H_3PO_4	21,368	0,298	0,066	0,993	1,458	1,857	0,995	0,0005	10,541	0,992	1,678	0,001	0,977

Q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol⁻¹): energia média de sorção; n relaciona-se a heterogeneidade do material adsorvente, e K_s é a constante de Sips.

Ao ativarem cascas de arroz ativadas com H_3PO_4 , LUO et al. (2018), também obtiveram um carvão ativado com predominância de microporos. De acordo com os autores, carvões com predominante microporosidade podem atingir áreas superficiais mais elevadas que carvões mesoporosos e macroporosos, e essa é uma característica interessante que pode elevar a adsorção mg g⁻¹ de contaminante / carvão ativado. Dessa forma, embora C.C. H_3PO_4 tenha atingido menor Q_m , esse carvão poderia ser utilizado na adsorção de outros contaminantes, atingindo maiores valores de Q_m . El-Sayed et al. (2014), que produziram carvão ativado proveniente de sabugo de milho ativado com H_3PO_4 em diferentes temperaturas, atingiram Q_m de até 28,75 mg g⁻¹ na remoção do corante azul de metileno.

Para Hao et al. (2014) que produziram carvão ativado com de resíduos de cerveja ativado com H_3PO_4 , e realizaram a otimização dentro de um planejamento fatorial completo, utilizando diversas variáveis, a concentração do ácido pra ativação do material precursor eleva o tamanho médio do poro, no entanto a concentração avaliada abrangeu o intervalo de concentração do H_3PO_4 entre 8 e 16 vezes acima do utilizado no presente estudo (presente estudo = 0,098 g ml⁻¹ (1 mol L⁻¹); Hao et al. (2014) = 0,800 - 1,690 g ml⁻¹).

Além disso, para Hao et al. (2014) a elevação da temperatura tende a reduzir o tamanho dos poros, os autores explicam que isso ocorre pois o carvão já formado começa a se contrair devido à elevação da temperatura do meio, contudo, a temperatura estudada por eles abrangeu um intervalo entre 600 e 700 °C, ao passo que no presente estudo foi utilizada a temperatura fixa de 750 °C, o que poderia inferir em tamanhos do poro ainda menores.

Ambos os valores de R_L demonstram que o processo de adsorção é favorável, de acordo com Ayawei et al. (2017), quando $0 < R_L > 1$ ocorre favorabilidade do processo adsorativo, e os valores de K_L , que são ligados a energia de adsorção e indicam a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, apresentaram valores muito semelhantes para remoção de Pb^{2+} por ambos carvões ativados (C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4) (ALGUACIL et al., 2018).

Quanto as variáveis de Freundlich, o valor de n demonstra que adsorção é um processo predominantemente químico em ambos os casos, resultado que está de acordo com os valores de E calculados por meio das linearizações pelo modelo matemático de D-R, que também apresentou bom ajuste matemático. Para Rashed et al. (2018), se o valor de E estiver entre 8 e 16 kJ mol⁻¹, o processo de sorção ocorre por quimissorção.

Os valores dos parâmetros apresentados pelas linearizações são relativamente diferentes dos apresentados pelas isotermas não lineares (Tabelas 13 e 14), observa-se, por exemplo, grande diferença entre os valores de R^2 e Q_{eq} .

Os parâmetros da análise de regressão não linear dos quatro modelos de isotermas considerados para descrever o processo de biossorção estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros dos modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips relacionados a adsorção de Pb²⁺ por C.C. NaOH e C.C. H₃PO₄

Modelo não linear	Parâmetro	----- Pb ²⁺ -----			
		C. C. NaOH		C. C. H ₃ PO ₄	
		valor	dp	valor	dp
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	49,761	2,691	27,470	2,416
	K_L (L mg ⁻¹)	0,145	0,031	0,040	0,015
	R_L	0,022		0,076	
	R^2	0,969		0,949	
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)	11,781	3,639	3,220	1,123
	n	3,141	0,801	2,521	0,461
	R^2	0,796		0,940	
D-R	Q_{sat} (mmol L ⁻¹)	0,284	0,014	0,124	0,008
	E (KJ mol ⁻¹)	6,233		5,014	
	R^2	0,982		0,947	
	Bd (mmol ² J ⁻²)	0,013	0,001	0,020	0,004
Sips	Q_{sat} (mg L ⁻¹)	44,962	1,707	34,505	23,349
	N	1,542	0,262	0,727	0,484
	K_s (L mg ⁻¹)	0,079	0,027	0,057	0,033
	R^2	0,987		0,936	

Q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; K_L ou b (L mg⁻¹): constante relacionada com as forças de interação adsorvente/adsorvato; R_L : constante de Langmuir; R^2 : coeficiente de determinação; K_f (L mg⁻¹): relacionado com a capacidade de adsorção; n : relacionado com a heterogeneidade do sólido. Q_d (mol g⁻¹): capacidade máxima de adsorção; E : (KJ mol⁻¹): energia média de sorção; dp: erro padrão.

A razão matemática para existência de diferenças entre as linearizações e os modelos não lineares reside no fato de que a regressão linear considera a soma dos erros (portanto, as diferenças entre os valores medidos e calculados) igualmente em cada ponto. Mas, devido às linearizações, os erros padrões unitários (em cada ponto na forma linear) não são válidos para a forma não linear (NAGY et al., 2017).

No método de regressão linear, a dispersão de pontos em torno da linha de regressão segue uma distribuição gaussiana, de modo que o desvio padrão em cada ponto é levado em consideração. Na realidade, esse comportamento é impossível com modelos isotérmicos de equilíbrio não lineares (TVRDÍK et al., 2007). Dessa forma os resultados apresentados pelas

isotermas lineares e não lineares se diferenciam e a comparação entre ambas permite um melhor entendimento dos resultados e a escolha da melhor forma de tratar os dados para o experimento em questão (QAYOOM et al., 2017).

Comparando os valores dos erros obtidos para cada uma das isotermas estudadas, o grau de ajuste seguiu a sequência: Sips (melhor ajuste) > Dubinin-Radushkevich > Langmuir > Freundlich para C.C. NaOH e Langmuir (melhor ajuste) > Dubinin-Radushkevich > Freundlich > Sips para C.C. H_3PO_4 (Figura 12).

Os valores da soma dos erros e R^2 mostraram que o modelo isotérmico de Sips se adaptou melhor ao processo de biossorção em comparação aos demais modelos isotérmicos para C.C. NaOH. Este modelo é uma forma combinada das expressões de Langmuir e Freundlich (FOO e HAMEED, 2010), portanto, o resultado obtido mostra que a biossorção de Pb^{2+} se encaixa em um processo complexo e que não pode ser descrito apenas por um modelo isotérmico básico, resultado também encontrado por Nagy et al. (2017), na adsorção de corantes têxteis por carvões ativados provenientes de cascas de coco.

Na Figura 13 estão representados as isotermas não lineares para os modelos de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips.

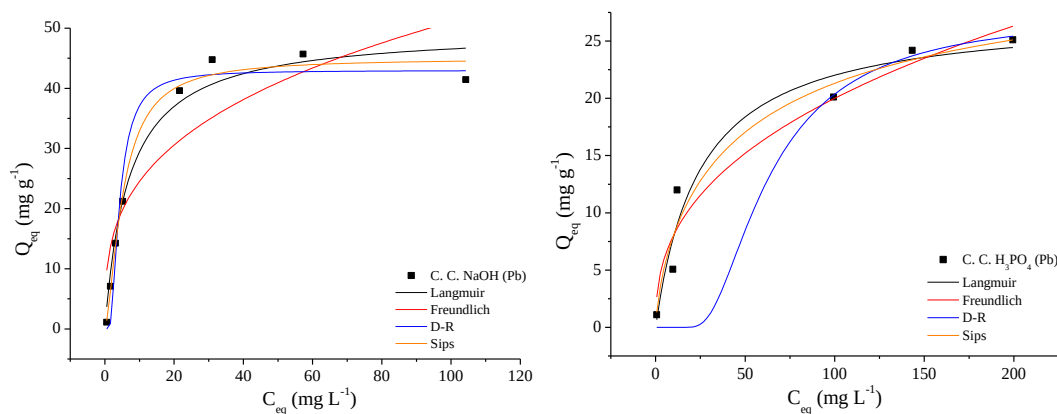


Figura 13 – Modelos matemáticos não lineares de Langmuir, Freundlich, D-R e Sips para adsorção de Pb^{2+} por C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em classes e subgrupos conforme propostos por Giles et al. (1960). De acordo com esses autores, as isotermas de adsorção obtidas pela remoção de íons metálicos de Pb^{2+} são classificadas como isotermas “L2” para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 (Figura 13).

Isotermas do tipo L possuem uma curvatura inicial que demonstra que à medida que mais locais no adsorvente são preenchidos, se torna cada vez mais difícil para uma molécula

encontrar um local disponível. O adsorvato se acomoda lateralmente indicando a formação de monocamada (Langmuir) (GILES et al., 1960), fato que fica evidenciado com os bons ajustes matemáticos obtidos pelas linearizações pelo modelo matemático de Langmuir ($R^2 = 0,991$ para C.C. NaOH e $R^2 = 0,993$ para C.C. H_3PO_4) conforme pode ser observado na Tabela 13 e 14.

Wu et al. (2018) também encontraram isotermas do tipo L2 ao estudarem a adsorção do antibiótico ampicilina por carvões produzidos com e sem ativação por nitrogênio líquido. Para os autores, esse tipo de isoterma indica que a adsorção ocorre em paralelo na superfície do adsorvente e que não há grande concorrência entre o contaminante e as moléculas de água para ocuparem os sítios ativos na superfície do carvão ativado.

3.5 Eficiência de adsorção e dessorção (%)

Na Figura 14, é possível observar a adsorção e a dessorção do Pb^{2+} das soluções contaminadas no equilíbrio. Para o C.C. NaOH é possível observar elevadas taxas de adsorção de dessorção independentemente da concentração inicial de metal na solução, demonstrando que este material pode ser utilizado em novos ciclos de adsorção. Para esse carvão, as taxas de dessorção foram bastante elevadas e sobre isso, Gonçalves Jr et al. (2018), explicam que a elevada taxa de dessorção de um adsorvente é uma característica positiva, pois eleva as chances do reuso desse adsorvente.

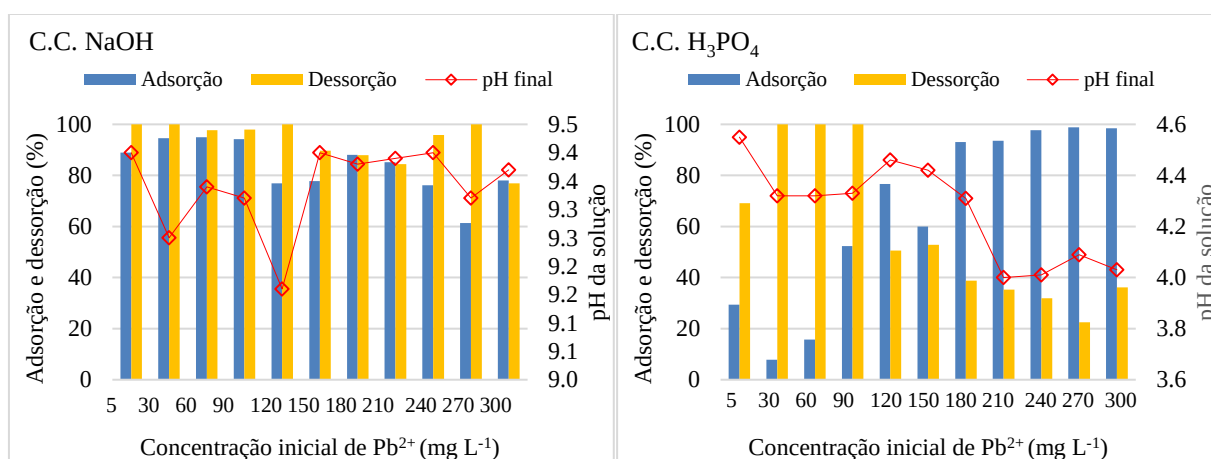


Figura 14 – Adsorção (%), Dessorção (%) e pH após adsorção dos processos de Pb^{2+} pelo C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

Já C.C. H_3PO_4 demonstrou elevadas remoções quando os teores de Pb^{2+} estavam em concentrações menos elevadas no meio líquido e altas taxas de dessorção quando o material foi empregado para remoção de baixas concentrações de metal (até $90,00 mg L^{-1}$). Para concentrações de Pb maiores, a taxa de dessorção é reduzida. Isso pode ser um indicativo de que em concentrações menores predominam complexos de sorção de natureza física (como se

infeire a partir do valor de $E < 8 \text{ KJ mol}^{-1}$). Essa maior taxa de dessorção está intimamente ligada a maiores valores de entropia (aumento da afinidade do adsorvente com adsorvato evidenciado pelo valor de ΔG positivo).

Além disso, o pH final das soluções (após o processo de adsorção), demonstrou influência do material ativador, de forma o meio aquoso se tornou bastante alcalino com o uso do C.C. NaOH, e mais ácido com C.C. H_3PO_4 (SCHWANTES et al., 2016).

3.6 Termodinâmica de adsorção

A natureza do processo de adsorção pode ser avaliada pelos parâmetros termodinâmicos, que são usados para determinar se um processo é químico ou físico, endotérmico ou exotérmico e espontâneo ou não espontâneo (POTGIETER et al., 2018).

Na Tabela 15, a seguir, estão descritos os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo presente estudo. As maiores capacidades de adsorção, foram obtidas com 15°C para C.C. NaOH e 45°C para H_3PO_4 . No entanto, é possível observar, que apesar dessa variação, as maiores capacidades de remoção (Q_{eq}) são muito próximas umas às outras com a utilização de C.C. H_3PO_4 .

Tabela 15 - Valores de Q_{eq} obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb^{2+} para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 .

Adsorventes	T $^\circ\text{C}$	Q_{eq}	ΔG	ΔH	ΔS	R^2
C.C. NaOH	15,000	11,470	1,730	32,016	0,102	0,815
	25,000	10,100	0,720			
	35,000	9,160	-0,300			
	45,000	8,570	-1,320			
	55,000	8,780	-2,330			
C.C. H_3PO_4	15,000	8,900	-74,590	-2,398	0,242	0,821
	25,000	9,000	-77,010			
	35,000	9,050	-79,440			
	45,000	9,220	-81,860			
	55,000	9,140	-84,280			

Q_{eq} : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (mg g^{-1}); ΔG : variação da energia livre de Gibbs (KJ mol^{-1}); ΔH : variação da entalpia (KJ mol^{-1}); ΔS : variação da entropia ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Conforme os valores negativos de ΔG , a adsorção de Pb^{2+} por C.C. H_3PO_4 é espontânea para todas temperaturas avaliadas (LV et al., 2018). A diminuição em ΔG com o aumento da temperatura reflete, para esse carvão, melhor sorção em temperatura elevada (BATOOL et al., 2018).

Observa-se que para C.C. NaOH, a energia livre de Gibbs (ΔG), passa a ser espontânea a partir de 35°C (WU et al., 2018), pois a partir dessa temperatura, ocorrem valores negativos de ΔG . A redução do valor absoluto de ΔG com o aumento da temperatura, promove uma queda também dos valores de Q_{eq} . Em outras palavras, a temperatura mais alta combinada com uma

força motriz mais fraca de adsorção levam a maiores dificuldades de sorção dos íons Pb^{2+} por esse carvão (LV et al., 2018).

A melhor adsorção a alta temperatura para C.C. H_3PO_4 , pode ter ocorrido devido à aceleração de algumas etapas de sorção que são originalmente lentas, ou devido à criação de novos sítios ativos na superfície adsorvente. A elevação da temperatura reduz a repulsão eletrostática entre a superfície do adsorvente e os íons metálicos, permitindo que a adsorção ocorra mais rapidamente (DARABI et al., 2018).

Como esperado, a adsorção de Pb^{2+} demonstrou valores positivos de entropia (ΔS) para ambos carvões. A adsorção, indica o grau de irregularidade no processo e satisfaz a segunda lei da termodinâmica (AL-ATABE e HUSSEIN, 2018), dessa forma, o presente resultado indica que ocorre aumento na aleatoriedade interface de sólido-solução (WU et al., 2018), bem como uma afinidade do adsorvente com adsorvato, e que, a reação de adsorção foi um processo dissociativo (SAHA e CHOWDHURY, 2011; SILVA et al., 2013; POTGIETER et al., 2018).

Comportamento semelhante foi observado por Lv et al. (2018) na adsorção de diesel por adsorventes modificados quimicamente, os autores explicam que quando $\Delta S < 0$, então as interações entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente são limitadas, o que evidencia bons resultados de ΔS no presente estudo (interações não limitadas).

O valor de entalpia (ΔH) foi positivo para adsorção de Pb^{2+} com C.C. NaOH, isso ocorreu devido à natureza endotérmica dessa interação, proveniente da aleatoriedade no sistema, que aumenta devido à interação sólido-líquido durante o fenômeno de adsorção (BATOOL et al., 2018). A remoção do metal por C.C. H_3PO_4 , demonstrou ΔH negativo, o que infere em um processo exotérmico para C.C. H_3PO_4 (ΔH negativo) (LV et al., 2018).

4 CONCLUSÃO

A ativação do resíduo de grãos de canola foi realizada com NaOH e H_3PO_4 (1 mol L^{-1}) e pirolisação durante 1 h a 750 °C, deu origem a dois carvões ativados: C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 . A pirólise concentrou o teor de P, Cu, Zn, Fe, e Pb^{2+} , reduziu o teor de K em ambos carvões, os teores de Ca, Mg e Mn foram concentrados em C.C. NaOH e reduzidos para C.C. H_3PO_4 , esses comportamentos são uma consequência da redução de massa do material (que ocorre devido as degradações térmicas, químicas e físicas) combinada com o ponto de ebulição de alguns metais, que é superior a temperatura utilizada na pirolisação no presente estudo.

A avaliação da estabilidade térmica dos materiais (TG/DTG) demonstrou que estes possuíam certa umidade em seu conteúdo (demonstrado pelos picos < 150 °C), resultado proveniente da higroscopicidade dos carvões, que tendem a absorver umidade após sua

produção. Os espectros de infravermelho (FTIR) e pH_{PCZ} demonstraram influência direta das ativações realizadas nos carvões ativados (predominantemente C-H-O, CH, OH, C=O).

A superfície dos carvões se demonstrou bem definida, com poros bem organizados e distribuídos, elevando a área superficial (± 540000 e 400X) e o volume de poros (± 20000 e 190X) para C.C. NaOH e C.C. H_3PO_4 respectivamente e reduzindo o diâmetro de poros ($\pm 20\%$ menor) para ambos carvões em relação ao material *in natura*.

São necessárias 4 g de adsorvente para descontaminar um litro de água contaminada e o pH interfere significativamente na adsorção dos íons de Pb^{2+} apenas em alguns casos. As avaliações cinéticas demonstram que o tempo de contato ideal entre adsorvente e adsorvato foi de 40 min. Os modelos não lineares explicam melhor os dados experimentais e demonstraram melhores ajustes aos dados experimentais com ótimos ajustes (R^2) para todos os modelos para C.C. NaOH ($> 0,990$) e razoáveis para C.C. H_3PO_4 ($0,930 > 0,940$).

No equilíbrio, embora os modelos lineares e não lineares tenham atingido bons ajustes, os modelos não lineares também explicaram melhor os dados experimentais, a partir do que se pode inferir que há predominância de adsorção física de Pb^{2+} , pois nesses casos $E < 8$, concordando com valores de entalpia ($\Delta H < 40 \text{ KJ mol}^{-1}$), baixos valores de entropia, bem como as taxas de dessorção obtidas, comprovando a que para esses carvões predomina a sorção de Pb^{2+} por processos reversíveis (fisissorção). Todavia, cabe salientar que o processo de sorção é complexo, especialmente quando se trata de carvões oriundos de biomassas residuais, de forma a heterogeneidade do material também permite sorção química, entretanto, em menor proporção.

Para C.C. NaOH, os parâmetros termodinâmicos demonstraram que o processo de adsorção atinge melhores valores de Q_{eq} em 25°C , além de se tornar espontâneo com a elevação da temperatura (ΔG passa de positivo para negativo). Neste caso específico, os resultados também indicam que a natureza da adsorção é predominantemente física. Já na adsorção por C.C. H_3PO_4 , os valores de Q_{eq} são muito próximos independentemente da temperatura do meio, perfazendo um processo espontâneo, igualmente de natureza predominantemente física ($\Delta H < 40$).

Com esse estudo, se infere que é possível agregar valor aos resíduos de semente de canola, transformando-os em carvões ativados com elevadas capacidades de remoção de metal de águas (Pb^{2+}), colaborando diretamente com a sustentabilidade econômica, social e ambiental desse sistema produtivo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAPA, P. K.; TABIL, L. G.; SCHOENAU G. J.; CANAM, T.; DUMONCEAUX, T. Quantitative analysis of lignocellulosic components of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw using Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural Science and Technology**, p.177, 2011.

ALGUACIL, F.; ALCARAZ, L.; GARCÍA-DÍAZ, I.; LÓPEZ, F. Removal of Pb^{2+} in Wastewater via Adsorption onto an Activated Carbon Produced from Winemaking Waste. **Metals**, n.8, v.9, n.697, p.1-15, 2018.

AHMAD, M. A.; AFANDI, N. S.; BELLO, O. S. Optimization of process variables by response surface methodology for malachite green dye removal using lime peel activated carbon. **Applied Water Science**, v.7, n.2, p.717-727, 2017.

AL-ATABE, M. J.; HUSSEIN, A. A. Adsorption of Nickel Ions From Aqueous Solution Using Natural Clay. **Journal for Engineering Sciences**, v.21, n.2, 2018.

AL-SENANI, G. M.; AL-FAWZAN, F. F. Study on Adsorption of Cu and Ba from Aqueous Solutions Using Nanoparticles of Origanum (OR) and Lavandula (LV). **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v.2018, p.1-8, 2018.

ANGIN, D.; ŞENSÖZ, S. Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of Biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.). **International Journal of phytoremediation**, v.16, n.7-8, p.684-693, 2014.

AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**. 19. ed. Maryland: AOAC, 2012.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, 2017.

BALKHAIR, K. S.; ASHRAF, M. A. Field accumulation risks of heavy metals in soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v.23, n.3, p.32-44, 2016.

BATOOL, F.; AKBAR, J.; IQBAL, S.; NOREEN, S.; BUKHARI, S. Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis. **Bioinorganic chemistry and applications**, v.2018, p.1-11, 2018.

BEDANE, A. H.; GUO, T.; EIC, M.; XIAO, H. Adsorption of volatile organic compounds on peanut shell activated carbon. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.97, n.1, p.238-246, 2019.

BELAYACHI, A.; BESTANI, B.; BENDRAOUA, A.; BENDERDOUCHE, N.; DUCLAUX, L. The influence of surface functionalization of activated carbon on dyes and metal ion removal from aqueous media. **Desalination and Water Treatment**, v.57, n.37, p.17557-17569, 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BOOSTANI, H. R.; NAJAFI-GHIRI, M.; HARDIE, A. G. Single and competitive adsorption isotherms of some heavy metals onto a light textured calcareous soil amended with agricultural wastes-Biochars. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v.65, n.3, p.360-373, 2019.

CAN, M. Studies of the kinetics for rhodium adsorption onto gallic acid derived polymer: the application of nonlinear regression analysis. **System**, v.10, p.11, 2015.

CHUNDAWAT, S. P. S.; BALAN, V.; DALE, B. E. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. **Biotechnology and bioengineering**, v.96, n.1-2, p.219-231, 2007.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SCHWANTES, D.; RODRÍGUEZ, E. Á.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D.; CONRADI JUNIOR, É. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cr (III) from water using modified residues of Anacardium occidentale L. **Applied Water Science**, v.8, n.3, p.96, 2018.

CONRADI JR, E.; GONÇALVES JR. A. C.; SCHWANTES.; MANFRIN, J.; SCHILLER, A.; ZIMMERMAN, J.; KLASSEN, G. J.; ZIEMER, G. L. Development of renewable adsorbent from cigarettes for lead removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p.1-21, 2019.

DARABI, S. F. S.; BAHRAMIFAR, M. A. KHALILZADE. Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies on adsorption of eosin Y and red X-GRL from aqueous solution by treated rice husk. **Journal of Applied Research in Water and Wastewater**, v.5, n.1, p.392-398, 2018.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Influence of pretreatment conditions on composition of liquid hydrolysate and subsequent enzymatic saccharification of remaining solids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.91, n.7, p.1223-1228, 2013a.

DHABHAI, R.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Effect of pretreatment conditions on structural characteristics of wheat straw. **Chemical Engineering Communications**, v.200, n.9, p.1251-1259, 2013b.

DHABHAI, R.; NIU, C. H.; DALAI, A. K. Selective adsorption of water from aqueous butanol solution using canola-meal-based biosorbents. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 5, p. 637-646, 2018.

DUBININ M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated CHARCOAL, Proceedings of the National Academy of Sciences. USSR **Physical Chemistry Section**, v.55, p.331-337, 1947.

DUNN, R. O. Correlating the Cloud Point of Biodiesel to the Concentration and Melting Properties of the Component Fatty Acid Methyl Esters. **Energy & fuels**, v.32, n.1, p.455-464, 2018.

EL-SAYED, G. O.; YEHA, M. M.; ASAAD, A. A. Assessment of activated carbon prepared from corn cob by chemical activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, v.7, p.66-75, 2014.

ESTÊVÃO JR, A.; PONDJA, K. M.; NELSON, P. The potential use of cassava peel for treatment of mine water in Mozambique. **Journal of Environmental Protection**, v.8, p.277-289, 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v.156, n.1, p.2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Journal of Physical Chemistry**, v.57, p.385-471, 1906.

GANESAN, K.; SUKALINGAM, K.; XU, B. Impact of consumption and cooking manners of vegetable oils on cardiovascular diseases- A critical review. **Trends in Food Science & Technology**, v.71, p.132-154.

GONÇALVES Jr., A. C.; SCHWANTES, D.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; SILVA, A. K. S. Removal of toxic metals using endocarp of açai berry as biosorbent. **Water science and technology**, v.77, p.01-32, 2018.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Magnetic niobia as adsorbent of organic contaminants in aqueous medium: effect of temperature and pH. **Química Nova**, v.31, n.3, p.518-522, 2008.

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 Chemical Society**, p.3973-3993, 1960.

HAO, W.; BJÖRKMAN, E.; LILLIESTRÅLE, M.; HEDIN, N. Activated Carbons for Water Treatment Prepared by Phosphoric Acid Activation of Hydrothermally Treated Beer Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.53, n.40, p.15389-15397, 2014.

HASSAN U.; AL-ZUBAIDI, I.; IBRAHIM, I. The Effect of Off-Spec Canola Biodiesel Blending on Fuel Properties for Cold Weather Applications. **ChemEngineering**, v.2, n.3, p.30, 2018.

HISHIKAWA, Y.; TOGAWA, E.; KONDO, T. Molecular orientation in the Nematic Ordered Cellulose film using polarized FTIR accompanied with a vapor-phase deuteration method. **Cellulose**, Vol.17, n.3, p. 539-545, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, p.77-97, 2004.

HU, Y.; ZHANG, Y.; HU, Y.; CHU, C-Y.; Lin, J.; GAO, S.; KO, T-H. Application of Wasted Oolong Tea as a Biosorbent for the Adsorption of Methylene Blue. **Journal of Chemistry**, v.2019, p.1-10, 2019.

IBRAHIM, N. M. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1-3, p.377-385, 2010.

ILOMUANYA, M.; NASHIRU, B.; IFUDU, N.; IGWILO, C. Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of *Elaeis guineensis* on adsorption of poisons using metronidazole and *Escherichia coli* O157: H7 as a case study. **Journal of microscopy and ultrastructure**, v.5, n.1, p.32-38, 2017.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, Gabriel Ademola. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v.15, p.14-27, 2016.

IUPAC. **International union of pure and applied chemistry**. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, v.57, p.603-619, 1985.

POTGIETER, J. H.; PEARSON, S.; PARDESI C. Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Adsorption of Methylene Blue Using Fly Ash under Batch, Column, and Heap Leaching Configurations. v.10, p. 23-33, 2018.

JOHNSON, P. J.; SETSUDA, D. J.; WILLIAMS, R. S. Activated carbon for automotive applications. **Carbon materials for advanced technologies**, p.235-267, 1999.

KAJJUMBA, W.; EMIK, S.; ÖNGEN, A.; ÖZCAN, H. K.; AYDIN, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. In: **Advanced Sorption Process Applications**. IntechOpen, 2018.

LANGMUIR. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of American Chemical Society**, v.38, n.11, p.2221-2295, 1916.

LE VAN, K.; LUONG, T. T. T. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in natural science: materials international**, v. 24, n.3, p.191-198, 2014.

LE VAN, K.; LUONG, T. T. T. Preparation of Pore-Size Controllable Activated Carbon from Rice Husk Using Dual Activating Agent and Its Application in Supercapacitor. **Journal of Chemistry**, v.2019, 1–11, 2019.

LÍBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. **Polímeros**, v.22, n.5, p.430-435, 2012.

LUO, Y.; LI, D.; CHEN, Y.; SUN, X.; CAO, Q.; LIU, X. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. **Journal of Materials Science**, v.54, n.6, p.5008-5021, 2019.

LV, N.; WANG, X.; PENG, S.; ZHANG, H.; LUO, L. (Study of the kinetics and equilibrium of the adsorption of oils onto hydrophobic jute fiber modified via the sol-gel method. **International journal of environmental research and public health**, v.15, n.5, p.969, 2018.

MARKANDEYA, S. S. P.; KISKU, G. C. Linear and non-linear kinetic modeling for adsorption of disperse dye in batch process. **Research Journal of Environmental Toxicology**, v.9, p.320-331, 2015.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Metodologia para Análise de Elementos em Material Vegetal, 2^a ed. **Potafos**, 1997.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. **Química Nova**, v.33, n.6, p.1279-1284. 2010.

MOHAMMADI, S. Z.; KARIMI, M. A.; YAZDY, S. N.; SHAMSPUR, T.; HAMIDIAN, H. Removal of Pb (II) ions and malachite green dye from wastewater by activated carbon produced from lemon peel. **Química Nova**, v.37, n.5, p.804-809, 2014.

MOHR, S.; GIURCO, D.; RETAMAL, M.; MASON, L.; MUDD, G. Global Projection of Lead-Zinc Supply from Known Resources. **Resources**, v.7, n.1, p.1-17, 2018.

MOPOUNG, S.; MOONSRI, P.; PALAS, W.; KHUMPAL, S. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. **The Scientific World Journal**, v.2015, p.1-9, 2015.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v.4, n.2, p.244-254, 2018.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; UR REHMAN, D. I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.43, n.2, p.134-179, 2008.

MURILLO-ACEVEDO, Y.; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; GUTIÉRREZ, L. G.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Activated Carbon for Hydrogen Storage Obtained from Agro-Industrial Waste. **Hydrogen Storage Technologies**, p.177-196, 2018.

NAGGAR, Y. A.; KHALI, M. S.; GHORAB, A. M. Environmental Pollution by Heavy Metals in the Aquatic Ecosystems of Egypt. **Open Access Journal of Toxicology**, v.3, n.1, p.555-603, 2018.

NAGY, B.; MÂNZATU, C.; MĂICĂNEANU, A.; INDOLEAN, C.; BARBU-TUDORAN, L.; MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.3569-3579, 2017.

NAKAMOTO, K.; INFRARED, RAMAN, A. Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th ed. **John Wiley & Sons**, Inc. Hoboken, New Jersey, USA. 2008.

NATH, U. K.; KIM, H.; KHATUN, K.; PARK, J.; KANG, K. Modification of fatty acid profiles of rapeseed (*Brassica napus* L.) oil for using as food, industrial feed-stock and biodiesel. **Plant Breeding and Biotechnology**, v.4, n.2, p.123-134, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 1. ed., 2014, 258 p.

NEEDHIDASAN, S.; SAMUEL, M.; CHIDAMBARAM, R. Electronic waste-an emerging threat to the environment of urban India. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v.12, n.1, p.36, 2014.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; do NASCIMENTO JR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v.9, n.3, 2017.

OGHENEJOBOH, K. M.; OTUAGOMA, S. O.; OHIMOR, E. O. Application of cassava peels activated carbon in the treatment of oil refinery wastewater – A comparative analysis. **Journal of Ecological Engineering**, v.17, n.2, 2016.

OMOTOSHO, O. A.; SANGODOYIN, A. Y. Production and utilization of cassava peel activated carbon in treatment of effluent from cassava processing industry. **Water practice and Technology**, v.8, n.2, p.215-224, 2013.

PADMAVATHY, K. S.; MADHU, G.; HASEENA, P. V. A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. **Procedia Technology**, v.24, p.585-594, 2016.

QAYOOM, A.; KAZMI, S. A.; ALI, S. N. Equilibrium modelling for adsorption of aqueous Cd (II) onto turmeric: linear versus nonlinear regression analysis. **Moroccan Journal of Chemistry**, v.5, n.2, p.5-2, p.362-370, 2017.

QUEIROZ, M. F.; MELO, K. R.; SABRY, D. A.; SASSAKI, G. L.; ROCHA, H. A. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?. **Marine Drugs**, v.13, n.1, p.141-158, 2014.

RAJESHKUMAR, S.; LI, X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Toxicology Reports**, v.5, p.288-295, 2018.

RASHED M. N.; GAD A. A.; ABDELDAIEM A. M. Preparation of low-cost adsorbent from waste glass for the removal of heavy metals from polluted water. **Industrial and Environmental Chemistry**, v.2, n.2, p.7-18, 2018.

RIBEIRO, G. A. C.; SILVA, D. S. A.; SANTOS, C. C. DOS; VIEIRA, A. P.; BEZERRA, C. W. B., TANAKA, A. A.; SANTANA, S. A. A. Removal of Remazol brilliant violet textile dye by adsorption using rice hulls. **Polímeros**, v.27, n.1, p.16-26, 2017.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: **Thermodynamics**, InTechOpen, 2011.

SAHIN, R.; TAPADIA, K. Comparison of linear and non-linear models for the adsorption of fluoride onto geo-material: limonite. **Water Science and Technology**, v.72, n.12, p.2262-2269, 2015.

SALEM, E. A.; FAYED, T. A.; EL-NAHASS, M. N.; DAWOOD, M. A Comparative Study for Adsorption of Methylene Blue Dye from Wastewater onto Three Different Types of Rice Ash. **Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry**, v.4, n.2, p.99-107, 2018.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.283-291, 2007.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; DE VARENNES, A.; CONRADI, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of environmental chemical engineering**, v.6, n.1, p.1271-1278, 2018.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, ALISSON M.; LEISMANN, E. A. V. Chemical modifications of cassava peel as adsorbent material for metals ions from wastewater. **Journal of chemistry**, v. 2016, p.1-15, 2016.

SEPÚLVEDA-CERVANTES, C. V.; SOTO-REGALADO, E.; RIVAS-GARCÍA, P.; LOREDO-CANCINO, M.; CERINO-CÓRDOVA, F. D. J.; GARCÍA REYES, R. B. Technical-environmental optimisation of the activated carbon production of an agroindustrial waste by means response surface and life cycle assessment. **Waste Management & Research**, v.36, n.2, p.121-130, 2016.

SHI, C.; HE, J.; YU, J.; YU, B.; MAO, X.; ZHENG, P.; HUANG, Z.; CHEN, D. Physicochemical Properties Analysis and Secretome of *Aspergillus niger* in Fermented Rapeseed Meal. **PLoS ONE**, v.11, n.4, 2016.

SILVA, L. S.; GALINDO, I. C. DE L.; NASCIMENTO, C. W. A.; GOMES, R. P.; FREITAS, L. DE, OLIVEIRA, I. A. DE.; CAMPOS, M. C.C.; CUNHA, J. M. Heavy metals in waters used for human consumption and crop irrigation. **Revista Ambiente & Água**, v.13, n.4, 2018.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. 2013. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Food Engineering**, v.118, n.4, p.341-349, 2013.

STUART, B. H. **Analytical techniques in materials conservation**. John Wiley & Sons, 2007.

TVRDÍK, J.; KŘIVÝ, I.; MIŠÍK, L. Adaptive population-based search: application to estimation of nonlinear regression parameters. **Computational Statistics & Data Analysis**, v.52, n.2, p.713-724, 2007.

USDA - United States Department of Agriculture. World Agricultural Production. Circular Series n.11-18, 2018.

WU, Y.; LIU, W.; WANG, Y.; HU, X.; HE, Z.; CHEN, X.; ZHAO, Y. Enhanced Removal of Antibiotic in Wastewater Using Liquid Nitrogen-Treated Carbon Material: Material Properties and Removal Mechanisms. **International journal of environmental research and public health**, v.15, n.12, p. 26-52, 2018.

XIN, H.; YU, P. Chemical profile, energy values, and protein molecular structure characteristics of biofuel/bio-oil co-products (carinata meal) in comparison with canola meal. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.61, n.16, p.3926-3933, 2013.

YAN, K. Z.; AHMAD Z.; MUHAMMAD, A.; ARSAD, A.; NASRI, N. S. Rubber Seed Shell Based Activated Carbon by Physical Activation for Phenol Removal. **Chemical Engineering Transactions**, v.72, p.151-156, 2019.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.53, p.122-131, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

ZHAO, L.; CAO, X.; ZHENG, W.; KAN, Y. Phosphorus-assisted biomass thermal conversion: reducing carbon loss and improving Biochar stability. **PloS one**, v.9, n.12, p.115-373, 2014.

ZHAO, L.; ZHENG, W.; MASEK, O.; CHEN, X.; GU, B.; SHARMA, B. K.; CAO, X. Roles of phosphoric acid in Biochar formation: synchronously improving carbon retention and sorption capacity. **Journal of environmental quality**, v.46, n.2, p.393-401, 2017.

ZHOU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; WEI, Y.; JIANG, Z. Effects of lead stress on the growth, physiology, and cellular structure of privet seedlings. **PLOS ONE**, v.13, n.3, p.191-139, 2018.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho, além de atender ao apelo econômico e social, também atende de forma direta ao apelo tecnológico e ambiental, haja vista que os adsorventes produzidos por meio dessa pesquisa podem ser aplicados em águas contaminadas em distintos lugares.

A utilização dos resíduos de grãos de canola como precursor para o desenvolvimento de carvões ativados oferece uma alternativa de finalidade a esse resíduo agrícola, logo, essa cultura poderia atender questões relacionadas à produção de insumo energético em escala mundial (produção de biodiesel, alimentação humana e complemento na alimentação animal), e também oferecer uma alternativa de precursor para a produção de carvões ativados para descontaminação de metais tóxicos de compartimentos hídricos contaminados.

Dessa forma, este trabalho representa uma alternativa inédita e sustentável na recuperação e remediação de águas contaminadas por metais tóxicos. No que diz respeito ao aspecto econômico, à eficácia de remoção de metais tóxicos de águas contaminadas e os custos reduzidos da produção desses carvões possibilitam a aplicação destes materiais diretamente em compartimentos hídricos contaminados.

A produção de carvões ativados a partir de resíduos de canola, mesmo recebendo tratamento prévio (ativações químicas, físicas e térmicas), pode ser economicamente viável em condições de larga escala, pois além de apresentar importantes características na remoção dos íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} , essa técnica pode ser replicada em todo o território brasileiro, inclusive considerando o fato de que o Brasil é um país com alto potencial de geração de resíduos agroindustriais, bem como em todo o mundo.

Este trabalho, sob essa ótica, apresenta uma grande contribuição social considerando que a descontaminação dos mananciais hídricos por meio da utilização dos adsorventes propostos representa uma melhoria considerável na qualidade de vida da população de muitas regiões do país.

Portanto, este trabalho apresenta uma nova alternativa de geração de mão de obra e renda para a comunidade agropecuária das culturas estudadas, diversificando as alternativas agrícolas com o cultivo de espécie vegetal sustentável, e de grande interesse ambiental e econômico. Toda a comunidade poderá ser beneficiada por meio desta nova proposta de controle ambiental sustentável.

Essa pesquisa demonstrou MEV com estruturas porosas, homogêneas e/ou heterogêneas, e pelo FTIR foi possível observar a presença de grupos hidroxilas, alifáticos,

fenólicos, carboxílico, essas características inferem que os carvões ativados possuem características favoráveis à adsorção. As modificações realizadas em todos os carvões resultaram em pH_{PCZ} diferentes do material *in natura*. As condições ótimas de adsorção dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} foram: massa do adsorvente: 4 g L^{-1} e tempo de equilíbrio de 40 min, o pH não influenciou na maioria das vezes no processo sortivo.

De maneira geral, os modelos de pseudo-segunda ordem e D-R sugeriram a predominância de fisissorção. As maiores eficiências de remoção foram obtidas com as menores doses de adsorvente, com altas taxas de dessorção para Cd^{2+} e Pb^{2+} .

A maioria dos materiais se ajustaram para o modelo de Langmuir, Freundlich e Sips sugerindo a ocorrência de adsorção em mono e multicamadas. Os modelos de equilíbrio e cinética não lineares se ajustaram melhor aos dados experimentais e o estudo de termodinâmica demonstrou que o processo foi predominantemente espontâneo.

Todavia, é importante compreender que o processo sortivo é extremamente dinâmico e é composto por muitos parâmetros, uma vez que o real mecanismo de sorção é extremamente complexo, não sendo explicado por uma única caracterização ou avaliação. O que infere a necessidade de mais estudos dessa magnitude que visem ao aproveitamento de materiais que não possuem ou que possuem baixo valor agregado.

Os resíduos de grãos de canola demonstraram boa capacidade para serem usados como precursores para produção de carvão ativado, pois os carvões ativados deles resultantes possuem potencial para maior eficácia de remoção de metais de água quando comparados ao material *in natura*, apresentando melhores taxas de adsorção, área superficial e porosidade.

Devido a sua inediticidade, esse estudo pode servir como base para estudos posteriores que visem avaliar intervalos e doses de adsorventes diferentes do apresentado aqui (que contemplem doses menores que 4 g L^{-1}), ou que avaliem diferentes temperaturas e tempos de pirólise, que são desejáveis a fim de buscar meios ainda mais econômicos de produzir os carvões ativados proposto nesse estudo.

A aplicabilidade deste trabalho pode complementar as etapas finais da cadeia produtiva e aumentar o potencial adsorativo dos resíduos de semente de canola. Estudos direcionados para esta finalidade, dentre outras atividades agroindustriais, poderão contribuir e incentivar o aproveitamento de resíduos agroindustriais, diminuindo o desperdício na cadeia produtiva, gerando retorno econômico para produtores rurais, agroindústrias, e mão de obra, contribuindo com a parte social, beneficiando a população brasileira e, de certa forma, todo o mundo.