



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
CAMPUS DE POMBAL**

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**ESTUDO CINÉTICO E DO EQUILÍBRIO DA CASCA DA BANANA
ATIVADA COM ÁCIDO NA REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE EM
MEIO AQUOSO**

POMBAL-PB

2016

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**ESTUDO CINÉTICO E DO EQUILÍBRIO DA CASCA DA BANANA
ATIVADA COM ÁCIDO NA REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE EM
MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador (a): Prof^a Dr^a Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

POMBAL-PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M827e Morais, Carlos Eduardo Pereira de.
 Estudo cinético e do equilíbrio da casca da banana ativada com ácido na remoção de chumbo e cobre em meio aquoso / Carlos Eduardo Pereira de Morais. – Pombal, 2016.
 64f. : il. color.

 Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar.
 "Orientação: Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira".

 1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de Efluentes. 3. Biossorventes. 4. Casca da Banana. I. Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. II. Título.

CDU 62:504(043)

CARLOS EDUARDO PEREIRA DE MORAIS

**ESTUDO CINÉTICO E DO EQUILÍBRIO DA CASCA DA BANANA
ATIVADA COM ÁCIDO NA REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE EM
MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador (a): Prof^a Dr^a Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

Aprovado em _____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA




Prof^a Dr^a Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira

(Orientador – UACTA/CCTA/UFCG/Campus de Pombal-PB)



Msc. Everton Vieira da Silva

(Examinador Interno – UATA/CCTA/UFCG/Campus de Pombal-PB)



Prof Lucas Borges Pinheiro

(Examinador Externo – FIP/Patos)

**Pombal-PB
2016**

*... a minha família, em especial aos meus
queridos e amados pais, José Neto e Maria
Jucéria, por sempre estarem comigo me
apoiado e incentivado em todos os momentos
da minha vida, agradeço a vocês por esta
etapa concluída.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por sempre estar comigo, principalmente nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, José Neto e Maria Jucéria, a quem devo tudo que tenho e sou, agradeço o amor e dedicação recebido sempre.

A minha irmã Jussara e seu esposo Rodrigues pelo carinho, apoio e atenção que sempre tiveram para comigo.

Aos meus avós, Francisca, Geraldo e José Joca a quem tem sempre me incentivando, e Dalva (*in memorian*) que Deus levou durante essa jornada.

A minhas tias e tios, em especial a Marlene, Jozina, Geralda e Terezinha, por toda dedicação e apoio durante essa caminhada.

A Wanessa, pelo amor, apoio, dedicação e incentivo. Um presente que Deus me deu durante o curso.

A minha orientadora Dr^a Andréa Brandão, pelo apoio, incentivo, paciência e ensinamentos que contribuíram grandemente para a minha formação. Além de ter me dado a oportunidade de entrar na Iniciação Científica.

Ao CNPq pela bolsa concedida. A UFCG pela oportunidade de participar do Programa PIBIC/CNPq/ UFCG, ao CCTA/UFCG.

A todos os professores da UACTA, pelo conhecimento transmitido, em especial a Cleidimário, Érica, Virgínia e Camilo. Meu muito obrigado!

Aos técnicos dos laboratórios pelo fornecimento dos laboratórios quando necessário, além do conhecimento transmitido, em especial Luiz, Jeanne e Everton.

A UFPI e UFPB pela realização de análises.

A todos que fazem ou passaram pelo LAAg em especial ao técnico Luiz, e todos que colaboraram durante o desenvolvimento desse trabalho em particular a Wanessa e Uigno.

A toda turma 2011.1, em especial a Rodrigo, Daniele, Graziela, Adalberto, Sayonara, Uigno e Priscila. Obrigado pela companhia de vocês durante esta jornada!

Enfim a todos que contribuíram e participaram para a realização deste sonho.

MORAIS, Carlos Eduardo Pereira de. **Estudo cinético e do equilíbrio da casca da banana ativada com ácido na remoção de chumbo e cobre em meio aquoso**. 2016. 64 fls. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Pombal-PB. 2016.

RESUMO

Técnicas de tratamento de efluentes contendo íons metálicos que aliem baixo custo, eficiência e preservação ambiental são extremamente almejadas. Neste contexto a utilização de rejeitos no tratamento destes efluentes tem sido bastante estudada e o processo de adsorção utilizando biossorventes tem se destacado, assim, o presente trabalho buscou investigar o potencial da farinha da casca da banana modificada com ácido clorídrico como material alternativo na remoção de Cu^{2+} e Pb^{2+} em efluentes aquosos. O biossorvente foi caracterizado através das técnicas MEV, FTIR e DRX. Utilizando o método da batelada foi investigado a interferência do tempo de contato, do pH da solução, da massa do adsorvente, da concentração da solução e da temperatura no processo de adsorção. A MEV demonstrou que a superfície da FBM apresentou irregularidades, cavidades e um grande número de poros, o FTIR revelou a presença de grupos hidroxila e carbonila presentes na forma de lignina, celulose e hemicelulose. O DRX comprovou que o material não é amorfo além de constatar a existência de tais grupos. A saturação ocorreu em 10 minutos, o pH ótimo da solução foi 5,0, a massa do adsorvente foi de 1g, a concentração da solução não influenciou significativamente nos percentuais de remoção assim como a temperatura. O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou ao processo. A adsorção ocorreu de forma espontânea e favorável. A cinética de pseudo segunda ordem foi a que melhor se adequou aos dados experimentais. Concluindo-se que a FBM apresenta potencial para ser utilizada como adsorvente alternativo.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, Biossorventes, Modificação química.

MORAIS, Carlos Eduardo Pereira de. **Kinetic and equilibrium study of banana peel activated with acid on removal of lead and copper in aqueous medium.** 2016. 64 fls. Final project (Environmental Engineering) – Universidade Federal de Campina Grande, Pombal-PB. 2016.

ABSTRACT

Treatment techniques of wastewater containing metal ions that combine low cost, efficiency and environmental preservation are extremely desired. In this context the use of tailings in the treatment of these effluents has been well-studied and the adsorption process using biosorbent has excelled, the present study sought to investigate the potential of banana peel flour modified with hydrochloric acid as alternative material removal of Cu^{2+} and Pb^{2+} in aqueous effluent. The biosorbent was characterized by techniques SEM, FTIR and DRX. Using the batch method has been investigated involving the contact time, the pH of the solution, the mass of the adsorbent, solution concentration and temperature in the adsorption process. The SEM showed that the surface of the FBM presented irregularities, cavities and a large number of pores, the FTIR revealed the presence of hydroxyl and carbonyl groups present in the form of lignin, cellulose and hemicellulose. The DRX proved that the material is not amorphous beyond confirming the existence of such groups. The saturation occurred in 10 minutes, the pH of the solution was great 5.0, the mass of the adsorbent was 1 g, the concentration of the solution is not influenced significantly in percentage removal as well as the temperature. The Langmuir model was the best adjusted to the process. The adsorption occurred spontaneously and favorable. The kinetics of pseudo second order was the best adapted to the experimental data. Concluding that the FBM offers the potential to be used as alternative adsorbent.

Keywords: Treatment of effluents, Biosorbent, Chemical modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Passo a passo para obtenção da FBM	25
Figura 2 – Espectro de infravermelho da farinha da casca de banana modificada ...	31
Figura 3 – Espectro de infravermelho da FBM, comparado aos da FBMCU e FBMPB	33
Figura 4 – Difratoograma da FBM	34
Figura 5 – Difratoogramas da FBM, FBMCU e FBMPB	35
Figura 6 – Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBM)	36
Figura 7 – Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBMPB) depois da adsorção do Pb^{2+}	37
Figura 8 – Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBMCU) depois da adsorção do Cu^{2+}	37
Figura 9 – Influência do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} pela FBM nas imagens (a) e (b) respectivamente	39
Figura 10 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente nas imagens (a) e (b) pela FBM à 300 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem	40
Figura 11 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente nas imagens (a) e (b) pela FBM à 300 K ao modelo cinético de pseudo segunda ordem.....	41
Figura 12 – Isoterma de concentração dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} com pH 5,0 e tempo de contato de 10 minutos pela FBM nas imagens (a) e (b) respectivamente.....	43
Figura 13 – Linearização dos dados de adsorção pela FBM para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em diferentes temperaturas (a) 300 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Langmuir	44

Figura 14 – Linearização dos dados de adsorção pela FBM para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em diferentes temperaturas (a) 300 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Freundlich.....	46
Figura 15 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} pela farinha da casca de banana modificada nas imagens (a) e (b) respectivamente.....	52
Figura 16 – Influência do pH na adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} em diferentes temperaturas pela farinha da casca de banana modificada nas imagens (a) e (b) respectivamente	53
Figura 17 – Formação de precipitados.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Utilização de cobre e/ou chumbo em alguns tipos de indústrias	15
Tabela 2 – Composição química da casca e da polpa da banana	21
Tabela 3 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica	28
Tabela 4 – Principais grupos funcionais presentes na casca de banana	32
Tabela 5 – Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM à 300 K ao modelo de cinética de pseudo primeira ordem.....	41
Tabela 6 – Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM à 300 K ao modelo de cinética de pseudo segunda ordem.....	42
Tabela 7 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção de íons metálicos pela FBM nas temperaturas de 300, 313 e 323 K.....	49
Tabela 8 – Valores da constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs para adsorção de íons metálicos pela FBM nas temperaturas 300, 313 e 323 K	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 GERAL	13
2.2 ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 LANÇAMENTO DE EFLUENTES E GERAÇÃO DE RESÍDUOS	14
3.2 METAIS PESADOS.....	14
3.2.1 Cobre	16
3.2.2 Chumbo	16
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS.....	17
3.4 ADSORÇÃO.....	18
3.5 BIODSORVENTES.....	19
3.6 CASCA DA BANANA COMO BIODSORVENTE.....	20
3.7 MODIFICAÇÃO DA CASCA DE BANANA PARA SER UTILIZADA COMO BIODSORVENTE.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 LOCAL DE ESTUDO.....	24
4.2 MATERIAL E REAGENTES	24
4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	24
4.3.1 Solução metálica	24
4.3.2 Desenvolvimento do biossorvente	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODSORVENTE.....	26
4.5 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA NA FARINHA DA CASCA DA BANANA MODIFICADA.....	26
4.5.1 Isoterma de Tempo	26
4.5.2 Isoterma da massa do adsorvente	28

4.5.3	Isoterma de Concentração da solução	29
4.5.4	Isoterma de pH.....	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1	CARACTERIZAÇÕES.....	31
5.1.1	Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier 31	
5.1.2	Difratometria de Raios-X.....	34
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	36
5.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	38
5.2.1	Influência do Tempo.....	38
5.2.2	Influência da Concentração da Solução	43
5.2.3	Influência da massa do adsorvente	51
5.2.4	Influência da variação de pH	53
6	CONCLUSÕES	56
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas centrais da sociedade no século XXI é a poluição ambiental, sendo que dentre os principais poluentes incluem-se os metais tóxicos, estes encontram-se presentes na maioria das atividades industriais, o que está ocasionando um aumento permanentemente de sua quantidade no ambiente (RAJORIYA; KAUR, 2014).

A poluição do meio ambiente com metais é uma das mais severas agressões ambientais, devido principalmente ao fato de alguns metais serem tóxicos aos seres vivos e se acumularem no solo e cursos d'água por não serem biodegradáveis (OISHI, 2014). Segundo Nghah et al. (2011), formas ineficientes na gestão de íons de metais pesados nas águas residuais podem causar riscos de longo prazo tanto para o ecossistema quanto para os seres humanos.

De acordo com Ferreira (2015) as legislações têm se tornado cada vez mais rígidas a fim de controlar o descarte de efluentes industriais e minimizar seus impactos ambientais, com isso, novos e eficazes métodos de remoção desses contaminantes têm sido buscados. Dentre eles estão: os tratamentos biológicos, os processos com utilização de membrana de filtração, os processos de oxidação avançada, as técnicas eletroquímicas e os processos de adsorção utilizando novos materiais.

Os procedimentos baseados na adsorção têm a vantagem de serem versáteis e acessíveis, entretanto o material adsorvente pode encarecer o processo, isso porque muitos não podem ser reutilizados se transformando em uma nova forma de resíduo (MIMURA et al., 2010).

Para Abdolali et al. (2014) a maioria das tecnologias existentes, são ineficazes ou economicamente inviável e tecnicamente muito complicadas para concentração de metais pesados abaixo de 100 mg/L, alguns métodos também têm desvantagens como: utilização elevada de reagente; alta exigência de energia e produção de lodo secundário tóxico.

De acordo com Tibolla (2014), o interesse de diferentes pesquisadores pelo estudo e utilização de fontes naturais renováveis que apresente características e

propriedades que ofereçam alternativas de aplicação em diferentes áreas e, que também atendam à necessidade de preservar o meio ambiente tem sido crescente.

Para Ferreira (2014), pesquisas em vários países têm sido propostas na busca de soluções inovadoras para remoção de diferentes íons metálicos em efluentes, visando o emprego de materiais de baixo custo e uso sustentável, como é o caso dos resíduos agrícolas.

Segundo Worch (2012), resíduos e produtos agrícolas como: escudos, cascos, pedras de frutas e nozes, serragem, resíduos espiga de milho, caules de girassol, palha, entre outros quando utilizados como material adsorvente de baixo custo são denominados de biossorventes, e, portanto, o processo de acumulação de solutos por estes sólidos pode ser denominado de biossorção. Os biossorventes são tipicamente sólidos heterogêneos constituídos por componentes minerais e orgânicos.

A biossorção está emergindo como uma alternativa potencial para as tecnologias convencionais existentes para a remoção e/ou recuperação de íons metálicos de soluções aquosas. Dentre as principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento estão: baixo custo, alta eficiência, minimização de lodo químico ou biológico, a regeneração de adsorventes e possibilidade de recuperação de metal (SUD et al., 2008).

O processo de biossorção é relativamente novo e já provou ser muito promissor na remoção de contaminantes presentes em efluentes aquosos. (DERMIBAS, 2008).

De acordo com Ferreira (2014), a modificação química de biomassas tem sido utilizada por muitos pesquisadores com o objetivo de remover compostos orgânicos solúveis, eliminar a coloração de soluções aquosas e aumentar a capacidade de adsorção pelas biomassas. Segundo Dermibas (2008), subprodutos agrícolas modificados têm demonstrado ter uma elevada capacidade de adsorver metais pesados. A modificação química melhora a capacidade de adsorção e a estabilidade de biossorventes.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar o potencial de adsorção da casca da banana *Musa spp* ativada com ácido clorídrico na remoção de cobre e chumbo de efluentes.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Obter o biossorvente a partir da casca da banana;
- ✓ Realizar tratamento químico, através da ativação com ácido clorídrico;
- ✓ Caracterizar o biossorvente quanto aos grupos funcionais presentes e a morfologia;
- ✓ Avaliar a influência dos parâmetros operacionais: concentração da solução, tempo de contato e temperatura, bem como o pH e variação de massa do biossorvente;
- ✓ Ajustar os dados relativos aos processos de adsorção a modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem;
- ✓ Verificar entre os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aquela que melhor descreve o processo de adsorção verificado empiricamente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LANÇAMENTO DE EFLUENTES E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A atividade industrial moderna tem sido responsável pela contaminação dos recursos hídricos naturais. Segundo Almeida Neto (2011), as águas superficiais são as que mais têm alterado sua qualidade, tendo em vista que estas recebem todos os tipos de poluentes.

Os despejos de efluentes industriais sejam eles sólidos líquidos ou gasosos, lançam cada vez mais metais pesados e tóxicos no meio ambiente o que acaba comprometendo a qualidade das águas, do ar, do solo e dos alimentos e, conseqüentemente, ameaçando o equilíbrio e a estabilidade dos ecossistemas (YAMAMURA, 2009).

Dentre as várias substâncias tóxicas lançadas nos corpos receptores pela atividade industrial destacam-se os lançamentos de efluentes industriais contendo elevada carga de íons e compostos contendo metais pesados. Estes quando em contato com a matéria orgânica, formam compostos com elevada estabilidade, causando enfermidades e se acumulando nos organismos vivos quando ingeridos (THEODORO, 2010).

Outro grave problema é a grande geração de resíduos no setor agroindustrial que de acordo com Vagheti (2009), tem-se gerado um número cada vez maior de resíduos agrícolas, que na maioria das vezes são simplesmente descartados nos ambientes aquíferos principalmente em rios, lagos, córregos. Esses resíduos ao entrar em decomposição levam à geração de vários compostos químicos e microorganismos, que podem contaminar o ambiente de maneira descontrolada.

3.2 METAIS PESADOS

Segundo Von Sperling (2005) e (CAVALCANTI, 2009), os principais elementos químicos que se enquadram no conceito de metal pesado são: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, e Zn, sendo eles classificados como poluentes prioritários, que são prejudiciais à saúde, muitos deles mesmo em baixas concentrações.

Os metais encontram-se naturalmente no ambiente, presentes nos ciclos biogeoquímicos, porém, têm se observado um aumento significativo na

concentração de determinados metais devido às atividades humanas, principalmente as atividades industriais e agrárias (ASSIS, 2012).

Segundo Pino (2005), 10% dos resíduos produzidos pelas indústrias atualmente nos países desenvolvidos são formados por metais pesados.

Para Tavares (1992) apud Theodoro (2010) metais pesados reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas, o que muitas vezes lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação e biomagnificação se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões.

Segundo Von Sperling (2005) nos seres humanos, o metal pode produzir vários efeitos, resultados da ação sobre moléculas, células, tecidos, órgãos ou mesmo sistemas inteiros, além disso, a presença de metais pesados no organismo humano pode limitar a absorção de outros nutrientes essenciais a sua atividade. Estes não podem ser metabolizados, permanecendo no organismo e exercendo efeitos tóxicos, combinando com um ou mais grupos reativos, os quais são indispensáveis para as funções fisiológicas normais.

Os metais pesados presentes em efluentes industriais podem acarretar como consequência: toxicidade, inibição do tratamento biológico dos esgotos, problema de disposição do lodo na agricultura além de contaminação da água subterrânea (BARROS et al., 1995).

Metais como cobre e chumbo são encontrados em residuárias geradas por numerosos processos, e devido à toxicidade suas concentrações precisam ser reduzidas a níveis muito baixos antes do lançamento (MANAHAN, 2013).

As principais fontes desses metais em efluentes industriais estão dispostas na tabela 1.

Tabela 1 – Utilização de cobre e/ou chumbo em alguns tipos de indústrias

Fonte Industrial	Cu	Pb
Têxtil – algodão e sintéticos	X	-
Celulose	X	-
Siderurgia	X	X
Metalurgia	X	X
Acabamento de metais	X	X
Fundição	X	X
Forjaria/estamparia	X	X
Metais não ferrosos	X	X
Veículos	X	X
Refino de Petróleo	X	-
Produtos químicos inorgânicos	-	X
Tintas/vernizes	X	X
Corantes	X	-
Fios, cabos e condutores	X	X
Pilhas e baterias	-	X
Gráfica	-	X
Cerâmica	X	X
Mineração	X	X
Preservativos da madeira	X	-

Fonte: Adaptado de (CAVALCANTI, 2009).

3.2.1 Cobre

Segundo Schneider, (1995) traços de cobre são essenciais para o funcionamento harmônico do organismo humano, pois sua deficiência na dieta provoca anemia, especialmente em crianças, em contrapartida dosagens elevadas passa a ser tóxico, podendo produzir vômitos devido à irritação do trato gastrointestinal, embora não tenha o efeito acumulativo do cádmio, chumbo e mercúrio.

Cavalcanti (2009) considera o cobre danoso a pessoas com certos distúrbios metabólicos, quando ingerido em altas doses. Segundo o mesmo o cobre não é considerado um veneno cumulativo sistêmico como o chumbo, visto que maior parte do cobre ingerido é excretada sendo muito pouco retido pelo organismo. Isso porque o cobre é tido como metal traço, em águas naturais não sendo prejudiciais em pequenas concentrações.

3.2.2 Chumbo

Segundo Schneider (1995), o chumbo é um metal de elevada toxidez, a ingestão contínua de pequenos teores provoca o acúmulo no organismo, causando intoxicação crônica. O quadro clínico é a perda do apetite, confusão mental, náuseas, vômitos, dores abdominais, anemia e convulsões. A ingestão de grandes

doses do metal provoca uma intoxicação aguda, que apresenta como sintomas queimaduras na boca, sede intensa, inflamação do trato gastrointestinal, vômitos e diarreia. Para Manahan (2013), o chumbo exerce inúmeros efeitos tóxicos, como inibição da síntese de hemoglobina, além de efeitos negativos no sistema nervoso central e periférico e nos rins.

Manahan (2013) também aponta que o envenenamento agudo por chumbo em humanos, causa nefropatias afetando também o fígado, o sistema reprodutor, o cérebro e o sistema nervoso central, resultando em doenças e morte. O envenenamento por chumbo pela exposição ambiental causa retardo mental, principalmente em crianças. O envenenamento moderado também causa anemia e provoca dores de cabeça e musculares, além de sentir cansaço e irritabilidade.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS

Os despejos de efluentes industriais sejam eles sólidos líquidos ou gasosos, lançam cada vez mais metais pesados e tóxicos no meio ambiente o que acaba comprometendo a qualidade das águas, do ar, do solo e dos alimentos e, conseqüentemente, ameaçando o equilíbrio e a estabilidade dos ecossistemas (YAMAMURA, 2009).

A concentração de metais em efluentes não pode exceder a um determinado valor máximo, visto que pode causar danos à saúde dos seres vivos. Assim sendo à utilização de processos que reduzam a concentração de metais nos efluentes líquidos é de grande importância para minimizar esses danos e com isso atender a legislação em vigência (MOREIRA, 2010). No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é quem estabelece os limites e padrões para o lançamento de efluentes tendo o limite máximo permitido pela resolução 430/2011 contendo cobre dissolvido de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e para o chumbo total é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Sendo que o lançamento de qualquer fonte poluidora só poderá ser feito desde que atendam às condições disposta na mesma. Os órgãos de controle ambiental têm estabelecido padrões cada vez mais rigorosos para o lançamento de efluentes líquidos ao meio ambiente, obrigando a implantação de tecnologias de tratamento mais sofisticadas e onerosas (SCHNEIDER, 1995).

Para Gavallah e Kilbertus (1998), citado por Moreira (2010) a descontaminação de efluentes contendo metais pesados pode ser feita por diferentes métodos, entre eles pode-se citar os processos de troca iônica, adsorção por carvão ativado, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos além da neutralização por precipitação química. Já (BONIOLO, 2008) expõe que os processos para remoção de íons metálicos mais utilizados são os de troca iônica, precipitação química e adsorção por fim Gupta e Ali (2004) citado por Assis (2012), contrapõe que dentre esses métodos expostos a a adsorção é de longe o mais versátil e amplamente usado para remoção de diferentes poluentes.

3.4 ADSORÇÃO

Segundo Cavalcanti (2009) adsorção é o processo de separação de substâncias orgânicas e inorgânicas que estão em solução sobre uma interface entre um líquido e um sólido.

A separação de misturas por adsorção em grande escala pode ser classificada em sistemas de batelada cíclica e sistemas de escoamento contínuo, além de poder ser de característica física ou química (SILVEIRA, 2001).

A adsorção química se dá quando a ligação química entre o adsorvente e o adsorvato é forte e irreversível. Se a ligação é fraca a adsorção é física e a reação pode então ser revertida (CAVALCANTI, 2009).

Segundo Silveira (2001) algumas características do processo de adsorção merecem destaque são elas: forças químicas que envolvem ligações eletrostáticas ou compartilhamento de elétrons, possibilidade de formação de ligações químicas entre valências livres, interação entre o adsorvente e a espécie química adsorvida e a atração das moléculas para centros ativos.

De acordo com Boniolo (2008), a intensidade do efeito da adsorção depende: da temperatura, da natureza e concentrações do adsorvato e adsorvente, do pH do meio, da solubilidade do soluto, do tempo de contato e agitação dentre outros.

Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada para uma dada massa. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente

encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, devido às suas elevadas áreas superficiais (MOREIRA, 2010).

Para Demirbas (2008) apud Vaghetti (2009) os processos convencionais, na maioria das vezes são direcionados ao tratamento de concentrações elevadas do poluente, não abrangendo sistemas que apresentam baixa concentração de íons metálicos. O alto custo dos materiais encontrados comercialmente, como por exemplo, o carvão ativo e as resinas quelante são fatores limitantes de seu uso (BONIOLO, 2008). Alguns desses materiais ainda causam impacto significativo ao meio ambiente inviabilizando sua aplicação em escala industrial (CRUZ, 2009).

Ultimamente, vários adsorventes de baixo custo derivados de resíduos agrícolas, industriais, subprodutos ou materiais naturais têm sido investigados, na busca de substitutos baratos e eficientes na remoção de contaminantes, como alternativas ao carvão (FERREIRA, 2015).

Diante desta necessidade surgem os bioadsorventes originários de rejeitos ou dejetos do setor agroindustrial para remediação de efluentes contaminados, solucionando ao mesmo tempo os problemas de destinação dos resíduos agroindustriais e a redução de custos para a descontaminação de efluentes carregados com íons metálicos tóxicos (VAGHETTI, 2009).

3.5 BIOSSORVENTES

Em meio às alternativas para tratar e diminuir a ação de metais pesados no meio ambiente está os materiais de origem biológica como bioadsorventes, que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos em solução. Entre estes materiais estão os micro-organismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de frutas e vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais pesados (SCHNEIDER, 1995). A utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável (POLLARD, 1992 apud CRUZ, 2009).

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioadsorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos

funcionais químicos existentes no material (BROOKS, 1998). Segundo Batista et al. (2012) apud (NAMASIVAYAM et al., 2001) muitas pesquisas têm experimentado diferentes tipos de adsorventes tais como casca de banana, casca de arroz, serragem de madeira, casca de laranja, fibra de coco, entre outros.

Para Demirbas (2008) os subprodutos agrícolas geralmente são compostos que tem a lignina e a celulose como principais constituintes também podendo incluir outros grupos funcionais polares de lignina, como álcoois, aldeídos, cetonas, carboxílicos, fenólicos e grupos éter. Estes grupos têm a capacidade, em certa medida de se ligar com metais pesados por doação de um par de elétrons e a partir desses grupos formar complexos com os íons de metais em solução.

Cruz (2009), ainda destaca que tais resíduos por apresentarem preço baixo podem ser rapidamente utilizados em processos de tratamento de efluentes industriais e o aspecto da sua biodegradabilidade traz muitas vantagens com relação às políticas ambientais vigentes.

3.6 CASCA DA BANANA COMO BIOSORVENTE

O Brasil é o segundo maior produtor de banana perdendo apenas para a Índia, sendo que ambos também se destacam como grandes consumidores do fruto (SEBRAE, 2008). A banana constitui uma importante fonte de alimento, podendo ser utilizada verde ou madura, crua ou processada (FRANCISCO, 2011), diferentes estudos mostram que entre 40 e 50% do volume produzido da fruta é perdido (SEBRAE, 2008).

Para Filho (2011) o interesse nos resíduos lignocelulósicos compostos por pseudocaule, folhas e cascas da bananeira além de permitir a redução da poluição ambiental ao mesmo tempo agrega valor à cultura da banana através do aproveitamento destes resíduos que poderá transformá-los em uma verdadeira commodity.

Segundo Cruz (2009), 47 a 50% do peso total da banana madura é da casca, esta, por sua vez até então não possui aplicação industrial em escala industrial, sendo utilizada de forma direta na alimentação animal.

A Composição química da casca e da polpa da banana é mostrada na tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da casca e da polpa da banana

Parâmetro	Teores da casca de banana/100 g	Teores da polpa de banana/100 g
Umidade (g)	89,47	64
Cinzas (g)	0,95	0,8
Lipídeos (g)	0,99	0
Proteínas (g)	1,69	1
Fibras (g)	1,99	1,5
Carboidratos (g)	4,91	34
Calorias (Kcal)	35,30	128
Cálcio (mg)	66,71	0
Ferro (mg)	1,26	0,3
Sódio (mg)	54,27	<0,4
Magnésio (mg)	29,96	24
Zinco (mg)	1,00	0,3
Cobre (mg)	0,10	0,05
Potássio (mg)	300,92	328

Fonte: Gondim et al. (2005).

Boniolo (2008) destaca a casca da banana como uma biomassa residual, não aproveitada pelas indústrias alimentícias, pois geralmente utiliza-se somente a polpa descartando as cascas. Quando descartadas entram em processo de decomposição liberando mau cheiro e juntando vetores, surgindo à poluição e o impacto local.

A casca da banana é uma parte do fruto não aproveitada tendo teor de fibras maior que o próprio fruto (BOSCH NETO et al., 2005), é um material muito atrativo para adsorção de substâncias catiônicas devido a presença de ácido péptico, ácidos orgânicos pequenos, lignina e proteínas (JESUS et al., 2011).

Segundo (BONIOLO, 2008), a utilização da casca de banana como biossorvente reduz o impacto ambiental de duas formas: na primeira a biomassa residual que muitas vezes torna-se um poluente pelo acúmulo é retirada do local onde é gerada ou depositada; e a segunda é que as águas residuárias podem ser tratadas por esta biomassa. Portanto, a casca de banana, biomassa residual abundante, apresenta-se como uma alternativa de baixo custo aos tratamentos convencionais de remoção de metais pesados, além de colaborar para o desenvolvimento sustentável.

3.7 MODIFICAÇÃO DA CASCA DE BANANA PARA SER UTILIZADA COMO BIODSORVENTE

Dermibas (2008) apud Vaghetti (2009) destaca que um bom adsorvente é aquele que possui um grande número de sítios ativos disponíveis para interação com a espécie de interesse. Os sítios são pontos de adsorção constituídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do biossorvente, onde alguns biossorventes podem ser modificados quimicamente com o objetivo de aumentar a quantidade de sítios ativos e por consequência aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos, as modificações mais comuns incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxil e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos.

Ngah & Hanafiah (2008) em estudo de revisão sobre remoção de metais pesados de efluentes utilizando resíduos vegetais modificados quimicamente como adsorventes, mostram que diversos pesquisadores utilizaram métodos de pré-tratamento com diferentes tipos de agentes modificadores tais como soluções de base (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio) soluções minerais e de ácido orgânico (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epicloridrina, metanol), um agente oxidante (peróxido de hidrogênio), corante (Reativo Orange 13), etc, com a finalidade de remoção de compostos orgânicos solúveis, eliminando coloração das soluções aquosas e aumentando a eficiência de adsorção de metais.

Segundo Caretta (2010), o procedimento de lavagem dos biossorventes com a solução de HCl é capaz de promover um aumento considerável nos valores de adsorção de íons metálicos em solução aquosa pelos materiais biossorventes, visto que os íons metálicos presentes nas cascas são removidos, e desta forma há uma melhor e maior disponibilização de sítios ativos do material para a adsorção. O tratamento com solução de ácido clorídrico (HCl), é capaz de retirar para a solução aquosa uma parte considerável de íons presentes nos biomateriais e também quebrar uma parte da interação entre as camadas unidas por ligações de hidrogênio, proporcionando aparecimento de grandes cavidades. A retirada dos íons metálicos

da casca, e a entrada de prótons em seu lugar podem promover uma repulsão forte entre as camadas, formando as cavidades no material.

Segundo Cruz (2009), a casca da banana apresenta inúmeros sítios de adsorção já ocupados por íons metálicos adsorvidos durante a formação da fruta, assim a liberação do maior número de sítios ocupados é bastante interessante para que a adsorção de metais pesados que se possa ocorrer em valores maiores possíveis. Para Caretta (2010) que trabalhou a modificação da mexerica e do maracujá, a solução de HCl dissolveu parte do material, esfoliando as camadas sobrepostas e aumentando o tamanho das cavidades do material. A solução de HCl promove solubilização dos íons metálicos, mas há também perda de lignina, açúcares, aminoácidos, e outros compostos orgânicos pequenos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE ESTUDO

O estudo foi realizado no Laboratório de Análises de Água (LAAg), do Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus de Pombal.

4.2 MATERIAL E REAGENTES

- Casca de banana – obtidas amostras do sólido natural originadas da região de Pombal no estado da Paraíba, e posteriormente modificadas com solução de HCl 0,05M;
- Nitrato divalente hidratado de cobre (Merk) sem purificação prévia;
- Nitrato divalente hidratado de chumbo (Merk) sem purificação prévia;
- Hidróxido de sódio (Merk)
- Ácido Clorídrico (Merk)
- Nitrato de sódio (Carlos Erba)
- Cloreto de Sódio P.A. (Merk)
- Água deionizada

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Solução metálica

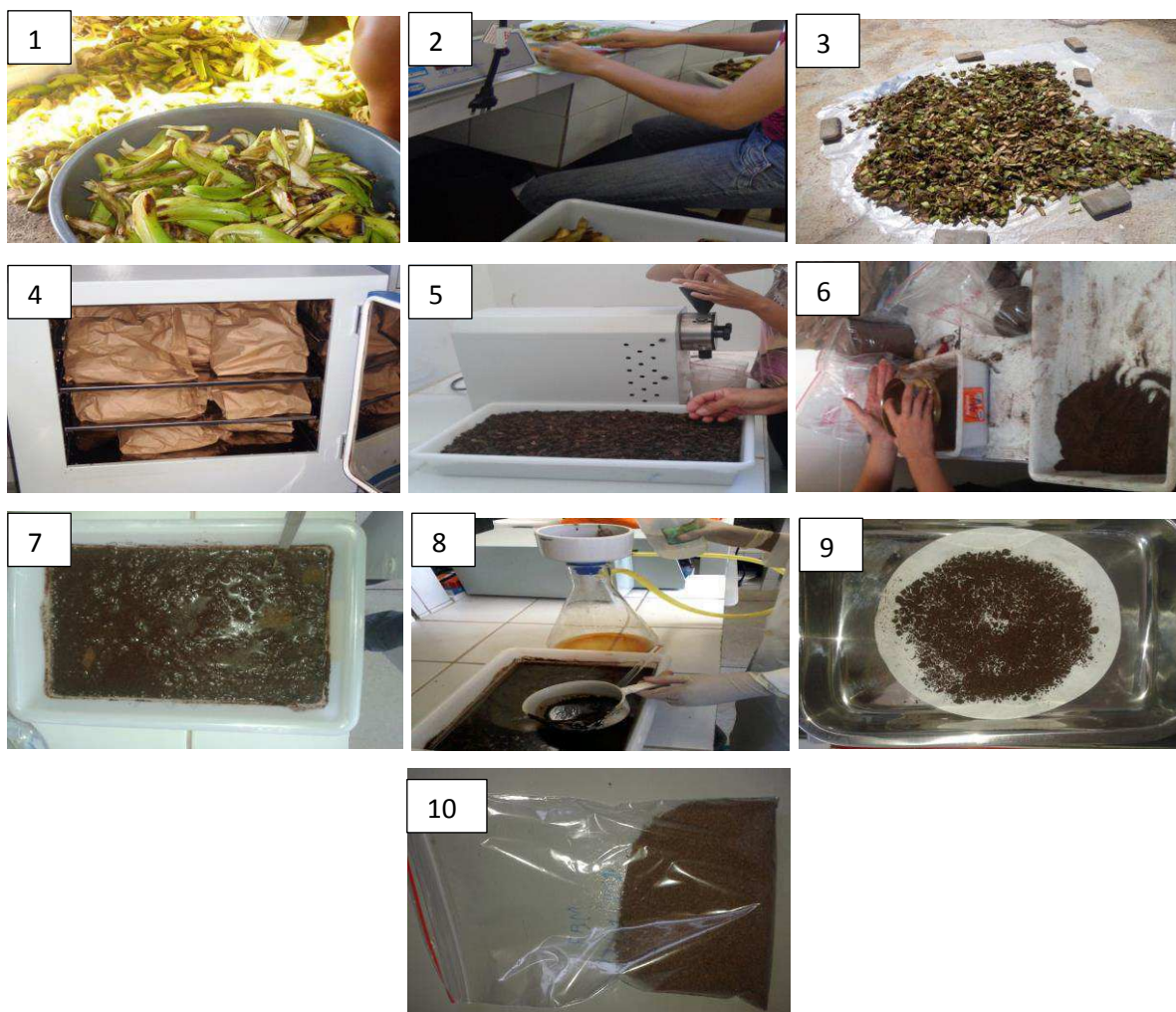
Foram estudados dois íons metálicos: Chumbo II (Pb^{2+}) e Cobre II (Cu^{2+}). As soluções estoque contendo estes íons metálicos foi sintética, preparada com água deionizada e cujas concentrações eram conhecidas. Os reagentes contendo os íons metálicos estudados foram $Pb(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ com grau de pureza analítico.

4.3.2 Desenvolvimento do bioissorvente

As cascas da banana, de nome científico *Musa spp*, foram provenientes de uma fábrica de doces localizada em Pombal. Uma das maiores fábricas de doce do município processa por semana cerca de oito toneladas do fruto, sendo que as cascas são transportadas e utilizadas para alimentação animal, não tendo ainda, portanto, nenhuma aplicação no campo tecnológico em escala industrial.

A preparação de um bioissorvente envolve a execução de tratamentos físicos simples e de baixo custo, os passos a seguir que estão ilustrados na Figura 1. Inicialmente as cascas de banana foram coletadas na fábrica de doces (1). Em seguida, as cascas foram cortadas em pedaços de aproximadamente 5 cm para facilitar a secagem (2), posteriormente as cascas foram secas a luz solar (3), em seguida colocadas em estufa a 60°C até secagem completa (4). Após a secagem, as cascas foram trituradas em moinho de facas (5) e depois separadas as frações granulométricas coletando-se a fração de material com diâmetro menor que 500 μm e maior que 250 μm (6). Finalizada essa etapa, a Farinha da Banana Natural (FBN) foi modificada com ácido clorídrico, para isso a FBN foi posta em contato com ácido clorídrico 0,05M (7), em seguida filtrada a vácuo (8) e levada à estufa a 60°C até secagem completa (9), onde passou a ser denominada Farinha de Banana Modificada (FBM) finalmente armazenadas em embalagens herméticas (10).

Figura 1– Passo a passo para obtenção da FBM



Fonte: Autor (2016).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A caracterização foi feita quanto aos grupos funcionais presentes e a morfologia do bioissorvente, visto que são informações importantes em estudos de adsorção.

Foi realizada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IFTR). Os espectros no infravermelho foram registrados em espectrofotômetro, com o intuito de caracterizar o bioissorvente quanto à presença de grupos funcionais. A FBM foi misturada em KBr e, após maceração, prensada sob a forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos com varreduras acumuladas entre 400–4000 cm^{-1} . O procedimento se repetiu também após os experimentos de adsorção.

O bioissorvente também foi analisado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar sua morfologia. Esse procedimento fora feito antes e após os experimentos de adsorção, permitindo a obtenção de fotos e imagens digitais da superfície do material e do comportamento dos metais em sua superfície. As micrografias (MEV) foram obtidas através de um microscópio eletrônico.

A amostra de farinha da casca de banana modificada ainda foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX). O aparelho utilizado foi o difratômetro, trabalhou-se com uma diferença de potencial no tubo de 30kV e uma corrente elétrica de 20 μA . A radiação utilizada foi a de K α Cu. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 10\text{-}80^\circ$ a uma velocidade de 0,67 $^\circ\text{s}^{-1}$.

4.5 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA NA FARINHA DA CASCA DA BANANA MODIFICADA

4.5.1 Isoterma de Tempo

Esta é uma etapa de suma importância, onde foi verificado o comportamento dos íons metálicos no bioissorvente, variando-se o tempo de agitação de contato efetivo entre o adsorvato e o adsorvente. Para determinar o tempo de equilíbrio, 1 g do bioissorvente foi colocado em um erlenmeyer com 20 ml da solução contendo o íon metálico de concentração 0,01 e pH 5,0. Estas condições experimentais foram selecionadas devido a estudos anteriores que mostraram pH 5 como o ideal para adsorção de metais provenientes de águas e efluentes, fazendo uso de material

lignocelulósico. O tempo de agitação variou de 0 a 60 minutos. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora com controle de temperatura, sob velocidade de 180 rpm e temperatura de 303,15 K, sendo cada amostra retirada a cada 05 minutos. O pH do meio foi regulado com o uso de soluções de HCl e NaOH. Em seguida, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi separado utilizando papel filtro e o íon metálico foi quantificado através de espectrofotometria de absorção atômica, após diluição para faixa de leitura do espectrofotômetro.

Cinética da adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção porque determina o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio e o mecanismo que o processo seguiu. As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de Cinética de Pseudo Primeira Ordem; Cinética de Pseudo Segunda Ordem.

a) Cinética de Pseudo Primeira Ordem:

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo primeira ordem apresentada na equação 1.0.

$$\frac{dQ_t}{dT} = K_1(Q_m - Q_t) \quad (\text{Equação 1.0})$$

Após a integração e aplicação das condições $Q_t = 0, t = 0$; quando $Q_t = Q_t, t = t$ tem-se a forma linear representada pela equação 2.0.

$$\text{Log}(Q_m - Q_t) = \text{Log}(Q_m) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 2.0})$$

Onde Q_m e Q_t são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 e os valores de Q_m podem ser calculados a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico $\text{Log}(Q_m - Q_t)$ versus t .

b) Cinética de Pseudo Segunda Ordem:

A equação cinética de pseudo segunda ordem pode ser expressa na forma da equação:

$$\frac{dQ_t}{dT} = K_2(Q_m - Q_t)^2 \quad (\text{Equação 3.0})$$

Integrando, nos mesmos limites da equação 2.0, a equação pode ser apresentada na forma da equação 4.0.

$$\frac{1}{(Q_m - Q_t)} = \frac{1}{Q_t} + K_2 t \quad (\text{Equação 4.0})$$

A equação 4.0 pode ser linearizada, obtendo-se a equação 5.0.

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 * Q_m^2} + \frac{1}{Q_m} t \quad (\text{Equação 5.0})$$

Onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem (g/mg.min), Q_m e Q_t são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min). Os valores de K_2 e Q_m podem ser obtidos do gráfico de (t/Q_m) versus t .

A determinação da concentração residual dos íons metálicos, que corresponde a concentração do soluto em equilíbrio (C_e), fora realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica. A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio de que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra. Os padrões utilizados nas curvas de calibração e as condições experimentais utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica

Elementos	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica Linear (mg/L)	Tipo de chama
Pb ⁺²	217,0	3-18	Ar/acetileno
Cu ⁺²	324,7	1-5	Ar/acetileno

4.5.2 Isoterma da massa do adsorvente

Depois de estabelecido o tempo da reação o próximo passo foi determinar a dosagem do adsorvente adotando-se o mesmo procedimento da isoterma de tempo, porém, utilizou-se diferentes dosagens do sólido a fim de determinar a melhor quantidade do adsorvente. As massas utilizadas foram de 250mg, 500mg, 750mg e 1000mg.

4.5.3 Isoterma de Concentração da solução

A isoterma de equilíbrio de concentração foi obtida para o processo de adsorção de Pb^{+2} e Cu^{+2} pelo biossorvente para avaliar a capacidade de adsorção e o fenômeno físico-químico envolvido na interação entre eles. As soluções contendo os íons metálicos tinham concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm. Foi colocado 1g do biossorvente em um erlenmeyer contendo 20 mL da solução com o íon metálico. O tempo de agitação foi de 10 minutos conforme determinado na cinética de adsorção, sob mesmas condições de rotação, temperatura da cinética de adsorção. Posteriormente, as amostras foram filtradas, o procedimento foi realizado em três temperaturas a saber 27, 40 e 50°C.

A capacidade de adsorção do biossorvente Q (mg do metal/ g do adsorvente) foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos usando a seguinte equação:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (\text{equação 6.0})$$

Onde, Q é a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio respectivamente, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g).

O mecanismo e a natureza de adsorção foram avaliados quantitativamente por meio de isoterma de adsorção e segundo os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, os mais usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes.

A partir dos resultados obtidos experimentalmente foram construídas isotermas de adsorção para cada metal, plotando-se os dados para obter as isotermas teóricas segundo os modelos de Langmuir (C_e/Q versus Q) e Freundlich ($\log Q$ versus $\log C_e$), gerando representações gráficas e permitindo a avaliação dos dados através de estatística descritiva. Os coeficientes das equações dos modelos teóricos escolhidos para este estudo foram obtidos a partir das equações 7.0 e 8.0 mostradas à seguir.

a) Langmuir

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{b} + \frac{1}{Q_m * b} \quad (\text{Equação 7.0})$$

Onde C_e é a concentração do metal no equilíbrio, Q é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, Q_m e b são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e constante de afinidade de Langmuir, respectivamente. A forma linear da isoterma de Langmuir é obtida pelo gráfico C_e / Q vs C_e de onde obtêm-se os valores do coeficiente angular da reta que corresponde a $1/b$ e o coeficiente linear que corresponde a $1/Q_m * b$.

b) Freundlich

$$Q = Q_f * C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 8.0})$$

Em que Q = quantidade de íon adsorvida em mg g^{-1} de biossorvente, C_e = concentração de metal na solução de equilíbrio em mg L^{-1} , K_f é o coeficiente de adsorção de Freundlich em L mg^{-1} e n é a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional). Os parâmetros K_f e n podem ser obtidos a partir do gráfico $\log Q$ vs $\log C_e$. O $1/n$ está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos no adsorvente e K_f está relacionado com a capacidade de um material em reter determinado soluto.

4.5.4 Isoterma de pH

Para verificar o pH da solução de metal onde ocorre a máxima adsorção pelo biossorvente, realizou-se o método da batelada. Adotando-se o mesmo procedimento da isoterma de tempo fixado o tempo de contato a dosagem do adsorvente e a concentração dos cátions, variou-se o pH das soluções a saber 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 8,0. Os valores de pH da solução foram ajustados utilizando soluções de HCl ou NaOH, em três temperaturas 27°C, 40°C e 50°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

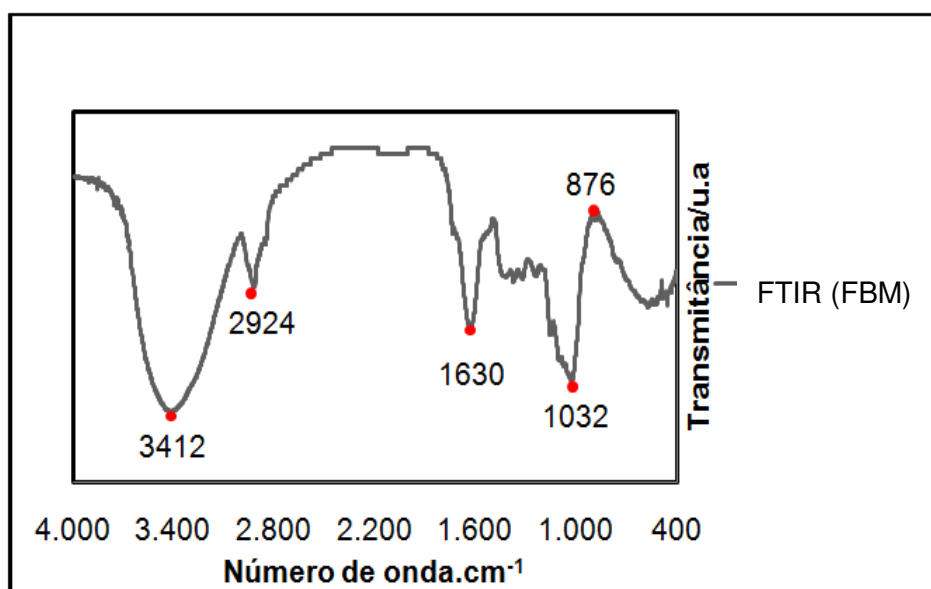
5.1 CARACTERIZAÇÕES

5.1.1 Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A capacidade de remoção de metais pela farinha da casca de banana depende da composição química da sua superfície, onde alguns grupos funcionais ativos são responsáveis pela sorção.

A espectroscopia no infravermelho das amostras da FBM encontra-se apresentada na Figura 2. A análise visual dos espectros de FTIR permitiu a detecção de um conjunto de variáveis de bandas espectrais de FTIR (15 a 20 bandas, 3600-600 ondas cm^{-1}) compreendidas neste intervalo de comprimento de onda. Para Cruz (2009) que estudou o processo de adsorção na casca de banana natural e modificada um grande número de bandas no espectro sugere uma natureza complexa do material adsorvente.

Figura 2 – Espectro de infravermelho da farinha da casca de banana modificada



Fonte: Autor (2016).

Observou-se que o espectro de infravermelho revelou presença de bandas na região de 3412 cm^{-1} a qual é característica dos grupos OH associado em banda forte, na região de 2924 cm^{-1} as vibrações são decorrentes dos grupos C–H

alifáticos, bandas na faixa de 1630 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação axial de C=O de amidas associadas. A banda com mínimo em 1032 cm^{-1} é característica dos grupos C–O, e a banda de fraca intensidade com máximo em 876 cm^{-1} é característica dos anéis aromáticos. Esses resultados corroboram com os de Boniolo (2008), para grupos funcionais presentes na casca de banana.

Tabela 4 – Principais grupos funcionais presentes na casca de banana

Banda de absorção (cm^{-1})	Grupo funcional	Função orgânica
3439	O-H	Alcoóis, fenóis e carbonila
1628	O-H	Hidroxila da água
2933	C-H	Alcanos alifáticos
2847	C-H	Alcanos alifáticos
1741	C=O	Aldeídos, ésteres e cetonas
1053	C-O	Ésteres saturados, insaturados e aromáticos além dos alcoóis

Fonte: Autor (2016).

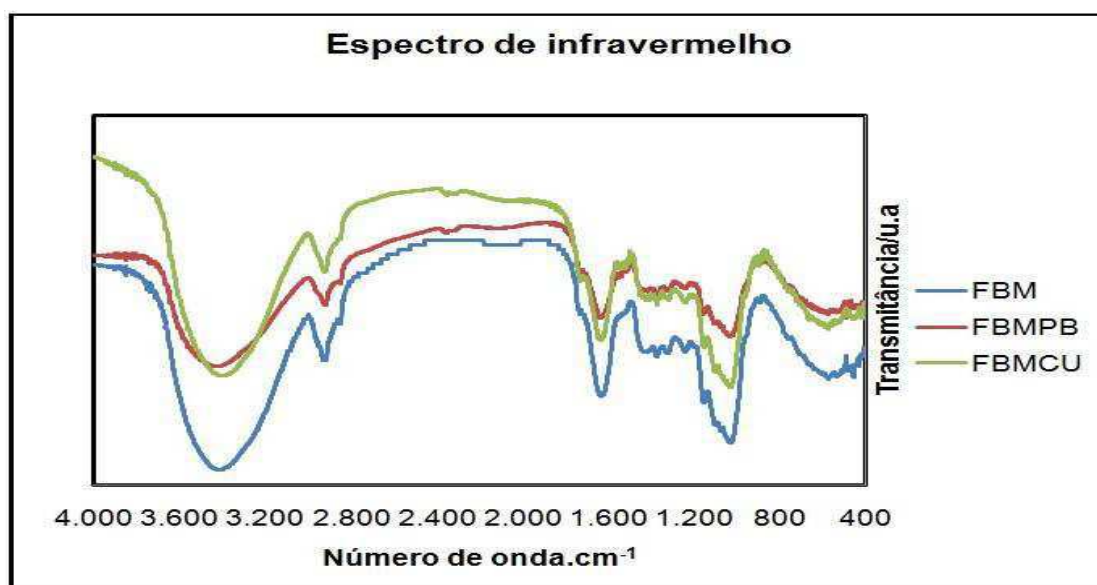
Segundo (RAJORIYA; KAUR, 2014), estudando os grupos funcionais presentes na casca de banana o espectro revelou a presença de grupos funcionais como amida, hidroxila, metila, e vibrações carboxila presentes em amplitude significativa. Segundo Boniolo (2008) que estudou a casca da banana na remoção de íons urânio, os principais grupos responsáveis pela adsorção de íons urânio pela casca de banana são os grupos carbonila e hidroxila, que estão presentes em toda estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados totalizando uma carga negativa favorável para fixação dos íons metálicos de carga positiva. Assim, sugere-se os grupos carbonila e hidroxila também podem ser responsáveis pela adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} na superfície da casca de banana. Na Tabela 4 estão dispostos os principais grupos funcionais presentes na casca da banana as atribuições das bandas características obtidas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e suas respectivas funções orgânicas.

De acordo com Kamsonlian et al. (2011) na superfície da casca de banana os espectros mostram bandas de deslocamento e possível envolvimento de grupos hidroxila em torno do pico largo na região de 3424 cm^{-1} . O pico próximo da região de 2924 cm^{-1} é devido ao CH vibrações de alongamento dos grupos CH, CH_2 e CH_3 . Ambos os picos também foram encontrados no presente trabalho. Para (RAJORIYA;

KAUR, 2014), picos fortes de vibrações entre 3500 e 3000 cm^{-1} são característicos dos grupos funcionais O-H e N-H.

Também foi realizada a FTIR para a FBM trocada com os metais Cu^{2+} e Pb^{2+} , passando a denominar-se respectivamente FBMCU e FBMPB. Conforme é possível observar na Figura 3 não ocorreram alterações significativas nos espectros, sendo mantidas as bandas de absorção identificadas na FBM também para a FBMCU e FBMPB. Para melhor visualizar foram colocados todos os espectros no mesmo gráfico. É possível perceber que após o processo de adsorção tanto do cobre quanto do chumbo a atuação dos íons metálicos fez com que ocorresse uma redução na intensidade dos picos característicos. A banda com mínimo em 1032 cm^{-1} característica dos grupos C–O teve reduzida sua intensidade depois do processo de biossorção. Sugere-se a formação de compostos inorgânicos além de ligações de metais aos sítios ativos.

Figura 3 – Espectro de infravermelho da FBM, comparado aos da FBMCU e FBMPB



Fonte: Autor (2016).

É possível notar a redução considerável do pico característico de OH na região próxima de 3400 cm^{-1} depois da interação pela adsorção.

Segundo Vieira (2008), a transmitância reduzida em torno de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, está relacionada aos estiramentos vibracionais C–O, após a adsorção. Tais mudanças sugerem que possivelmente os átomos de oxigênio dos grupos hidroxil

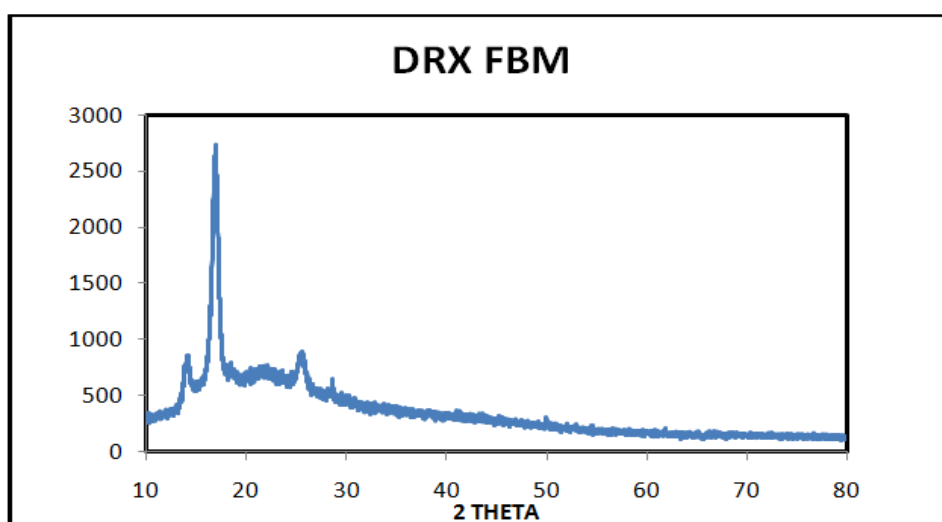
estão envolvidos na adsorção dos íons. Este comportamento foi observado segundo o mesmo para o Cu^{2+} .

Rajoriya e Kaur (2014) estudando a composição da casca de banana através do FTIR, antes e após o processo de adsorção com o zinco, observaram que houve uma redução ou desaparecimento de grupos de ligação como picos de vibração fortes entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, assim como o trecho de $1400\text{ a }1020\text{ cm}^{-1}$. No presente estudo também se percebe tal comportamento como podemos notar na Figura 3, que compara o IFTR da FBM com o da FBMCU e FBMPB.

5.1.2 Difratometria de Raios-X

Através da difratometria de raios-x é possível obter características específicas da superfície do material como se o mesmo é ou não amorfo, além de conhecer seus picos característicos. Segundo (SPINACÉ et al., 2009), citado por Benini (2011) em fibras que apresentam alto teor de celulose, normalmente são observados dois picos próximos a 16° . Entretanto, para o material analisado foi observado apenas um, tal comportamento se deve à presença de material amorfo, como lignina e hemicelulose, responsáveis por encobrirem um dos picos referente à celulose.

Figura 4 – Difratograma da FBM

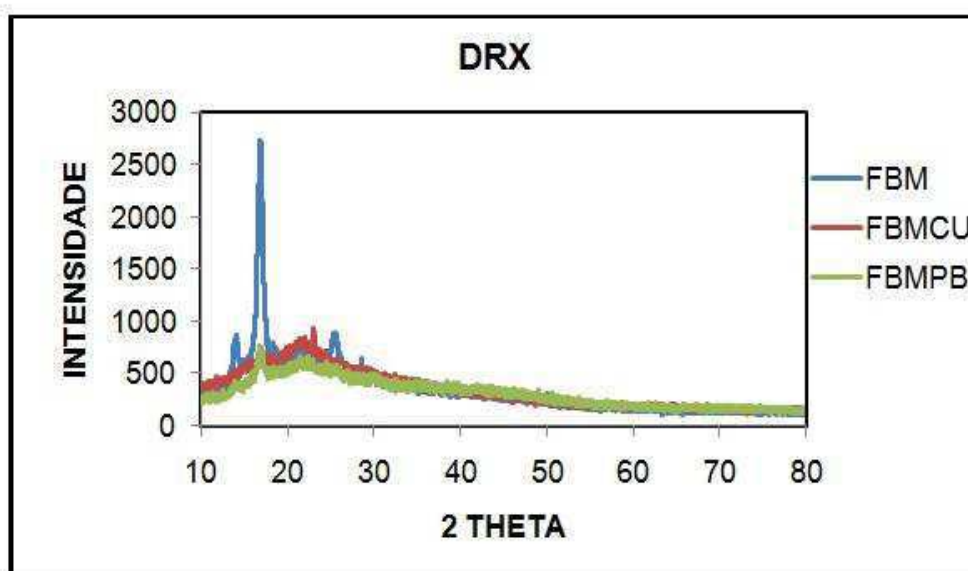


Fonte: Autor (2016).

Segundo TOMCZAK (2010), os espectros de raios-X das fibras naturais são bastante semelhantes e o pico correspondente da α -celulose está presente em $24,7^\circ$, sendo possível perceber tal pico para a FBM. De acordo TIBOLLA (2014), o

índice de cristalinidade é representado pela altura do pico ($2\theta = 16^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$), o que indica que a FBM apresenta alto grau de cristalinidade.

Figura 5 – Difratomogramas da FBM, FBMCU e FBMPB



Fonte: Autor (2016).

Conforme é possível notar na Figura 5 o pico mais intenso ocorre para a FBM antes de realizado o processo de adsorção. Esse pico ocorre em aproximadamente $2\theta = 16^\circ$, que corresponde ao plano (101). De acordo com Watashi (2011) esse plano cristalográfico é característico de fibras lignocelulósicas.

Depois de realizado o processo de adsorção é possível perceber a redução da cristalinidade, deixando o material com uma característica mais amorfa. Cunha (2013), que utilizou a quitosana como material adsorvente também observou que após o processo de adsorção dos íons metálicos, houve uma redução no empacotamento da cadeia, aumentando o caráter amorfo da mesma. Tal empacotamento foi observado e será discutido no item a seguir.

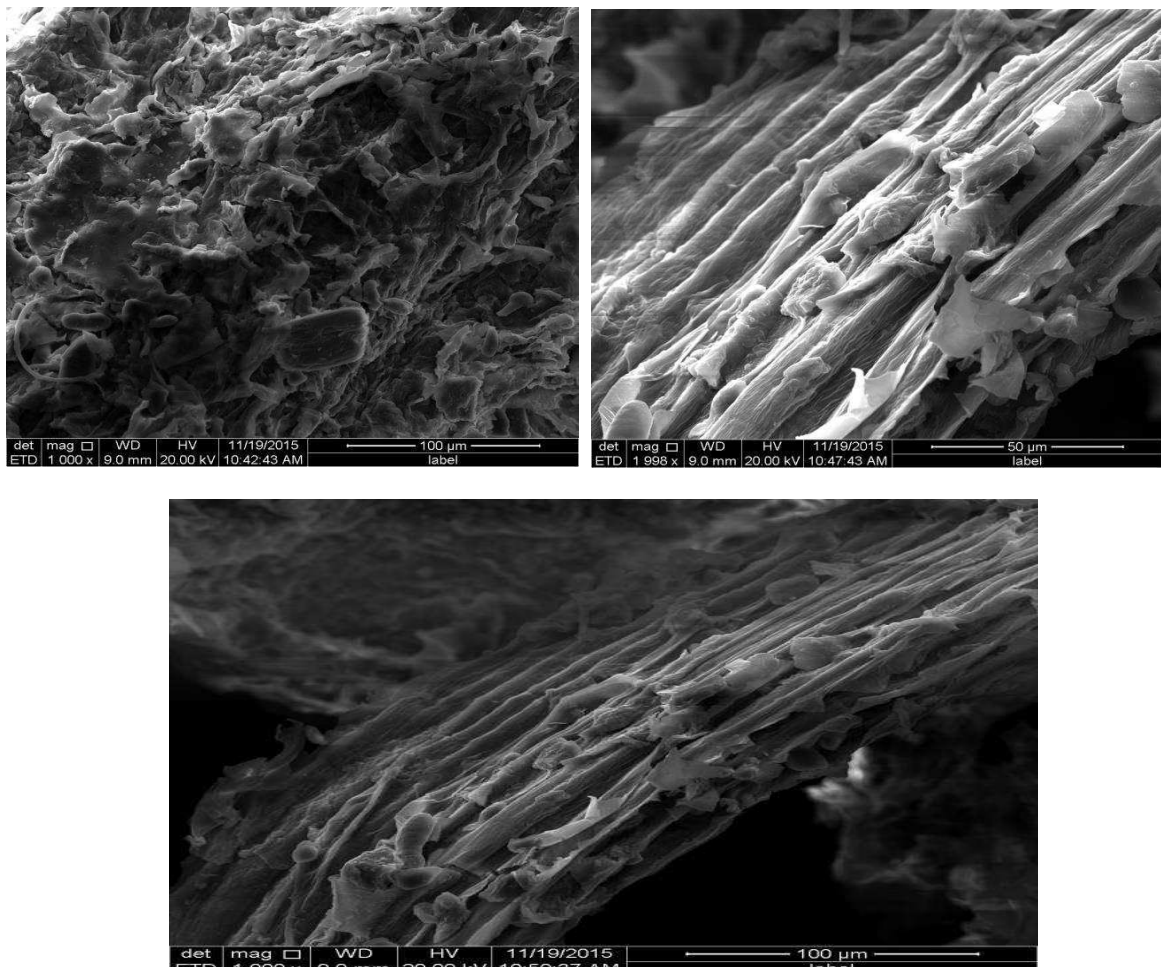
Segundo Vieira (2008) o decréscimo observado na intensidade dos picos da FBMCU e FBMPB comparado a FBM, ocorre devido à presença das espécies de cobre e chumbo no material adsorvente, o qual provocou um decréscimo no empacotamento da cadeia e um aumento a natureza amorfa após o processo de

adsorção, o que acaba por mimetizar a situação real do adsorvente. Ele observou tal comportamento utilizando a quitosana.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

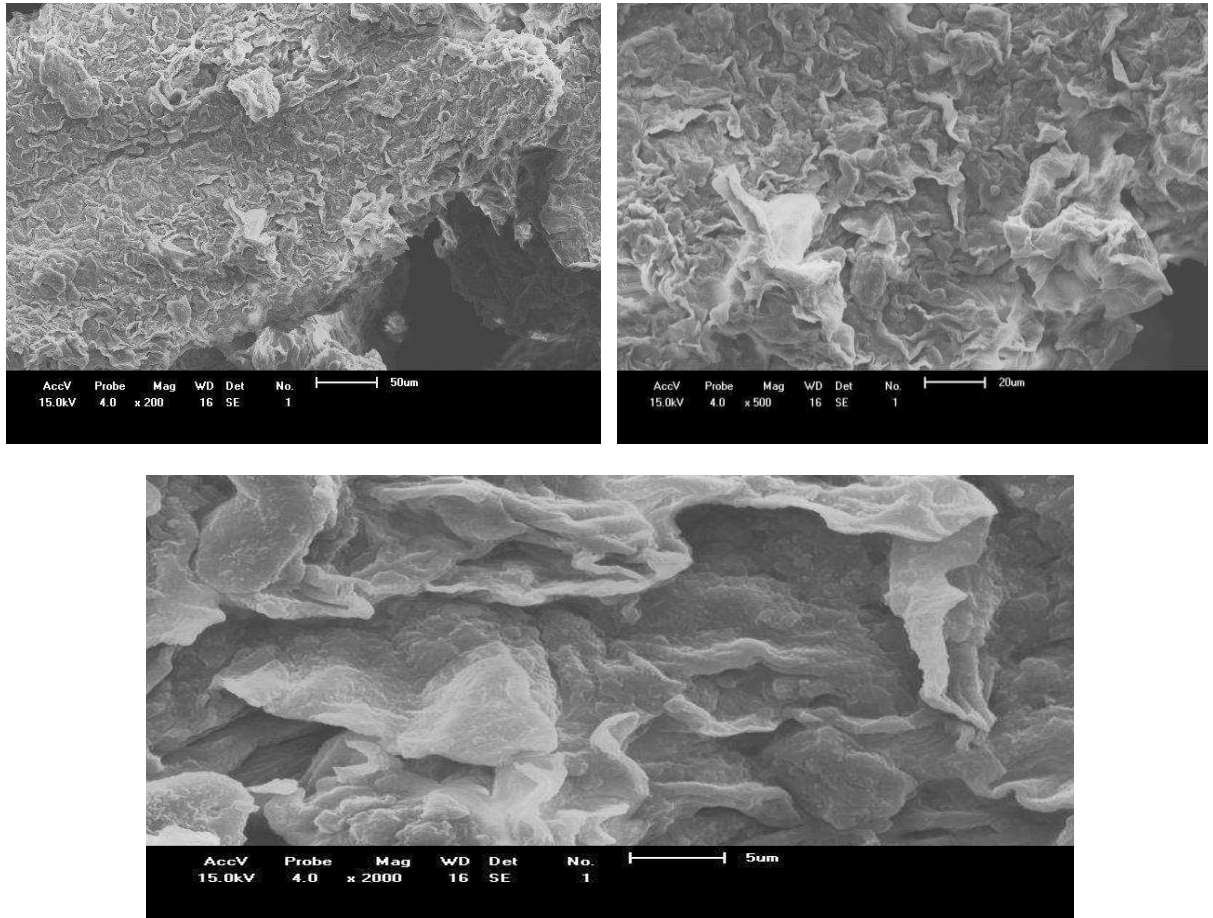
A superfície da casca da banana modificada como mostrada na Figura 6 a seguir apresenta-se com estrutura fibrosa e irregular, onde é possível notar camadas sobrepostas de fibras. O resultado corrobora com Kamsonlian et al. (2011), que verificaram que a morfologia da casca de banana apresenta estrutura irregular e porosa e com Reddy et al. (2015) que também constatam a superfície do pó da casca da banana como áspera e com grande número de espaços vazios. Tal fato sugere que esses espaços podem ser ocupados pelas espécies metálicas, tornando assim a FBM um bom adsorvente.

Figura 6 – Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBM)



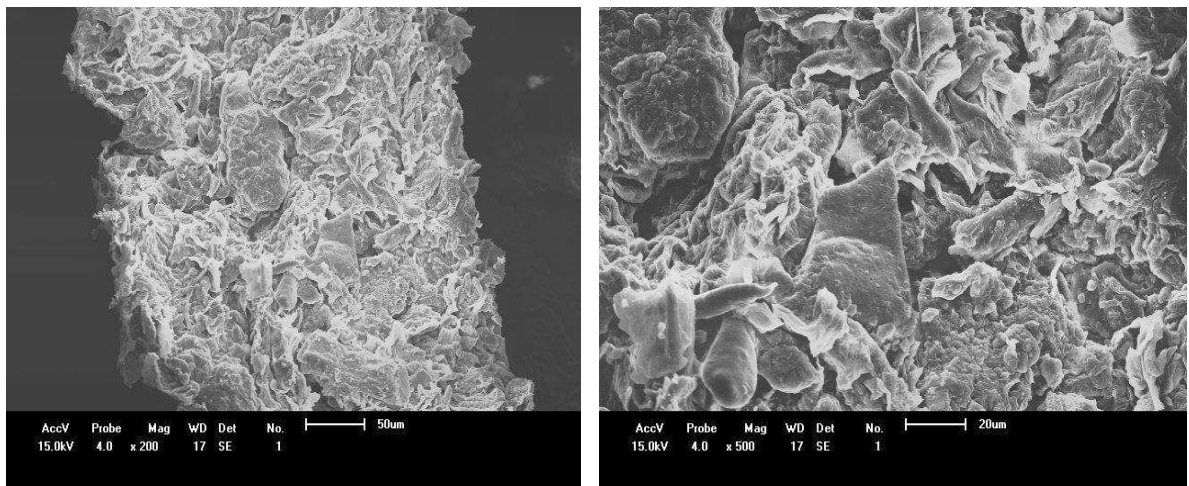
Fonte: Autor (2016).

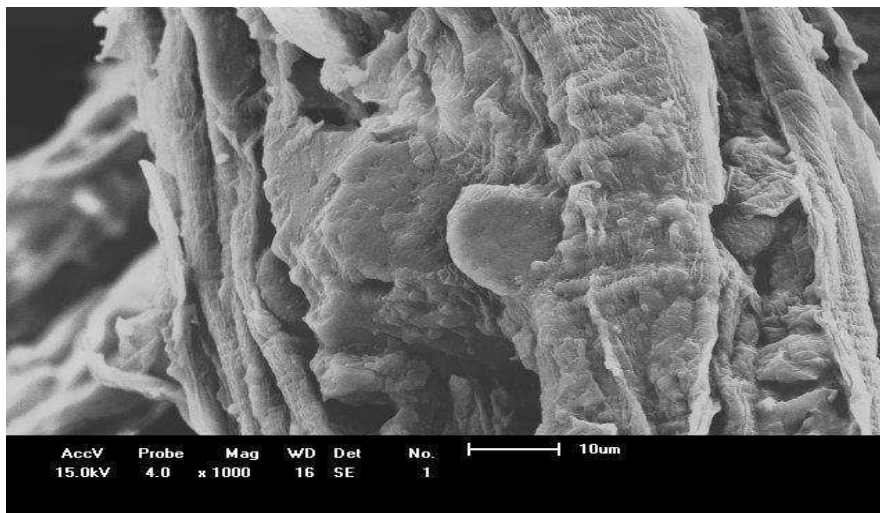
Figura 7– Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBMPB) depois da adsorção do Pb^{2+}



Fonte: Autor (2016).

Figura 8 – Micrografias da farinha da casca de banana modificada (FBMCU) depois da adsorção do Cu^{2+}





Fonte: Autor (2016).

As imagens das Figuras 7 e 8, FBMPB e FBMCU mostram a farinha da casca de banana após o processo de adsorção, onde é possível perceber que ocorreu uma mudança em sua estrutura quando comparada a FBM, os poros e espaços vazios foram reduzidos, o que indica que ocorreu a ocupação dos espaços vazios pelos íons metálicos. Comportamento semelhante foi observado por Achak et al. (2008) para o pó da casca de banana antes e após a adsorção de compostos fenólicos.

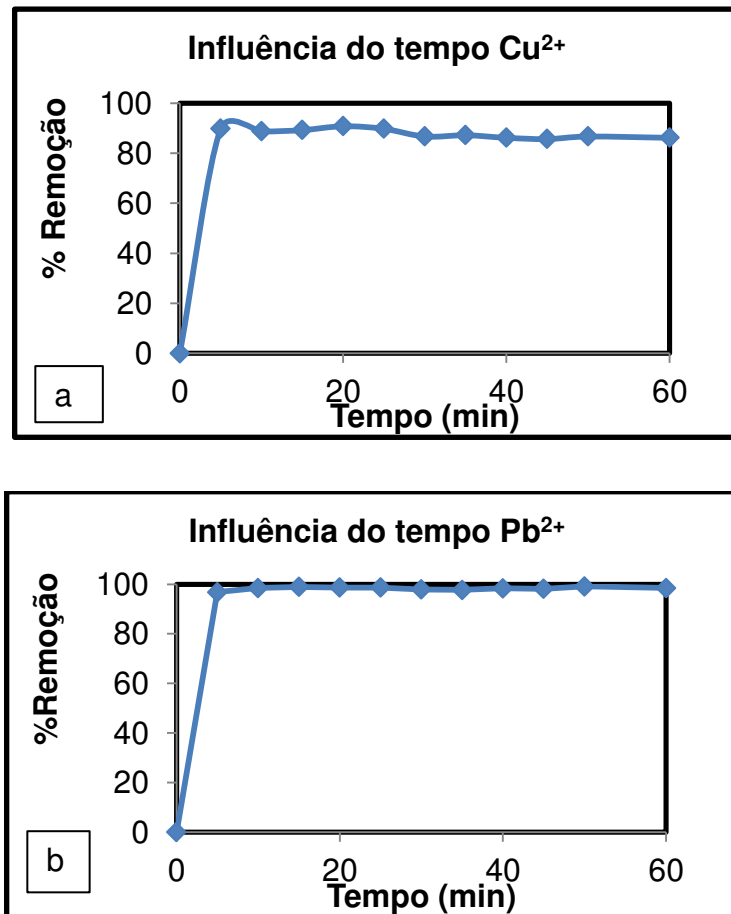
Através das micrografias FBMPB e FBMCU é possível perceber que ocorreu o empacotamento da cadeia, deixando-as com características mais amorfas, principalmente para o Cu^{2+} , o que reforça que após o processo de adsorção as espécies metálicas ocupam os espaços vazios como observado pela micrografia da FBM, outro ponto a ser considerado é que o DRX mostra tal comportamento

5.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Influência do Tempo

A influência do tempo de contato entre o íon em solução e o adsorvente é de suma importância para a eficiência do processo, pois, ao atingir o equilíbrio, a concentração do adsorvato torna-se constante na solução. Assim, o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} na farinha da casca de banana modificada podem ser visualizados na Figura 9 abaixo imagens (a) e (b) respectivamente.

Figura 9 – Influência do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} pela FBM nas imagens (a) e (b) respectivamente



Fonte: Autor (2016).

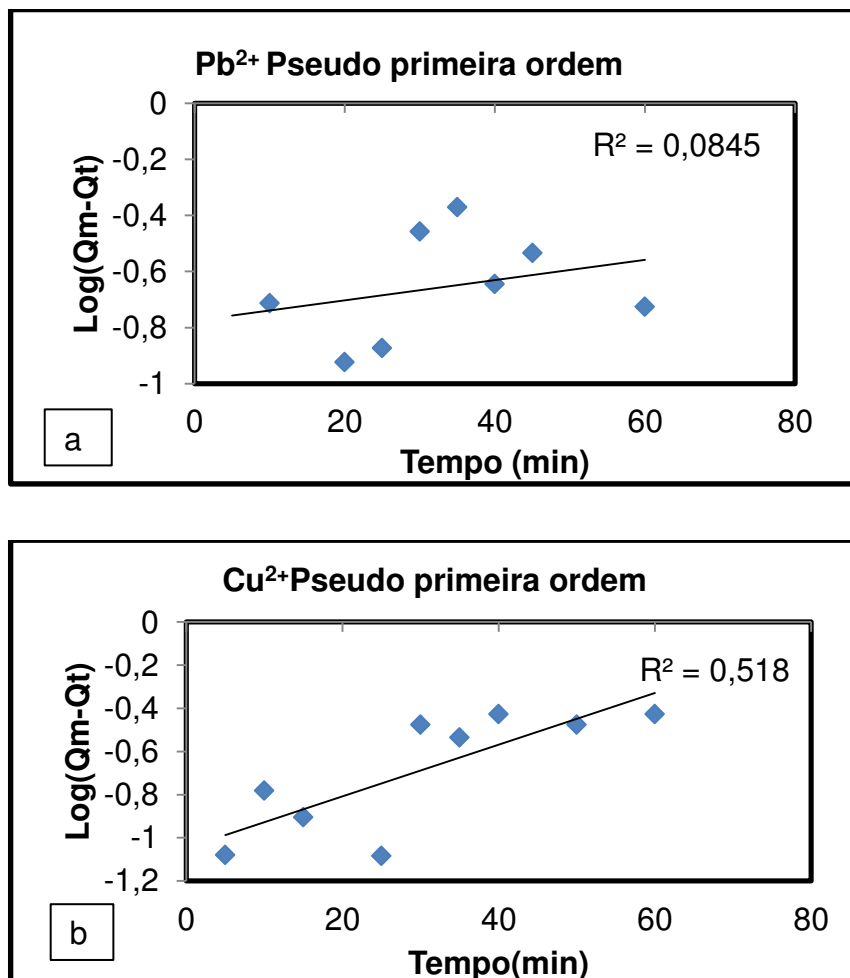
Observando as imagens que referem à interação do sólido com o chumbo e o cobre, percebe-se que houve uma rápida adsorção nos primeiros minutos, seguida por um gradual equilíbrio. Isso mostra que a adsorção máxima para Pb^{2+} e Cu^{2+} ocorreu em 10 minutos para ambos quase não havendo variação de retenção além desse período. Para o Cu^{2+} a remoção é sempre superior a 85% e para o Pb^{2+} esses valores são todos próximos de 99%. Tal comportamento sugere que os sítios ativos de adsorção estão facilmente disponibilizados na superfície da FBM para interagirem com o íon metálico em solução, assim, o tempo de contato de 10 minutos foi fixado como o tempo de equilíbrio ao longo desse estudo.

Rajoriya e Kaur (2014) usando a casca de banana na remoção de Zn^{2+} encontraram como tempo de contato ideal 260 minutos. Anwar et al. (2009) estudaram a casca de banana na remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} e encontraram como

tempo de contato ótimo 20 minutos. Cruz (2009), que trabalhou o processo de bioadsorção com farinha da casca de banana modificada encontrou como tempo de saturação 20 minutos, todos esses superiores ao apresentado no presente trabalho para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} .

Para examinar o mecanismo de controle do processo de adsorção, tais como transferência de massa e reação química, os dados experimentais foram ajustados às equações cinéticas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. As Figuras 10 e 11 representam os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem respectivamente, os resultados encontram-se resumidos nas tabelas 5 e 6 abaixo respectivamente para esses modelos.

Figura 10 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente nas imagens (a) e (b) pela FBM à 300 K ao modelo cinético de pseudo primeira ordem



Fonte: Autor (2016).

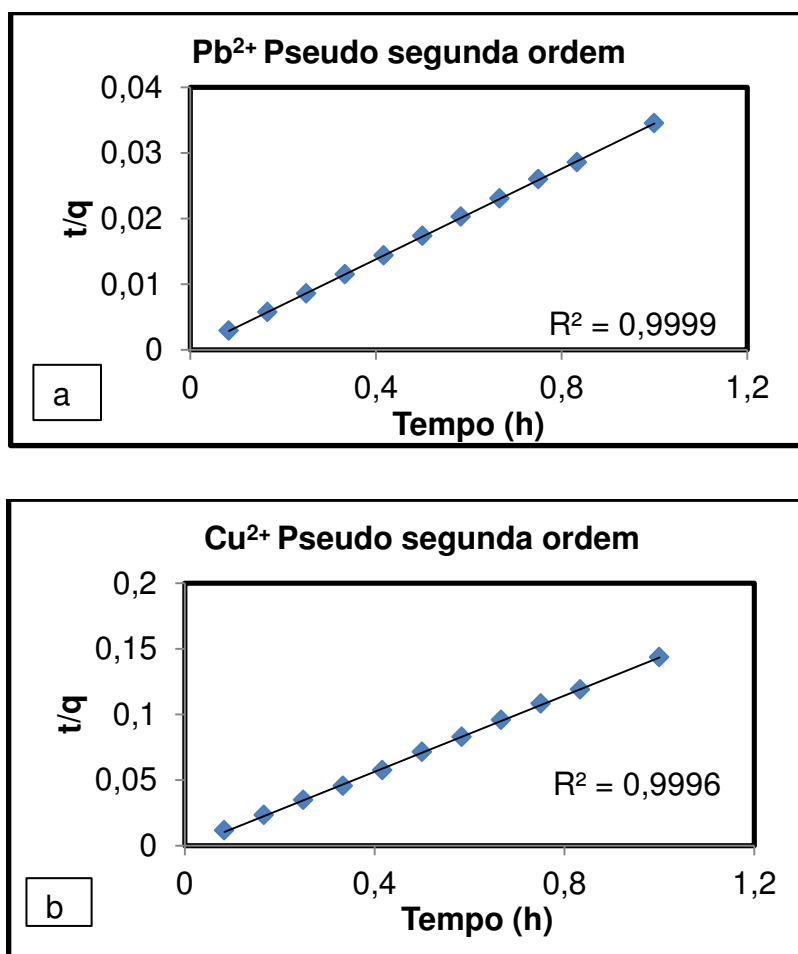
Tabela 5 – Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM à 300 K ao modelo de cinética de pseudo primeira ordem

Metal	K1	Qm Cal	R ²	Qm exp
Cu^{2+}	-0,0405	0,0677	0,518	7,3454
Pb^{2+}	0,0246	5,5581	0,084	29,1766

Fonte: Autor (2016).

Os valores de R² baixos observados, além da grande discrepância entre os valores de Qm calculado e experimentais, sugerem que o processo de adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM não seguem o modelo de pseudo primeira ordem.

Figura 11 – Ajuste dos dados de tempo na adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente nas imagens (a) e (b) pela FBM à 300 K ao modelo cinético de pseudo segunda ordem



Fonte: Autor (2016).

Tabela 6 – Resultados do ajuste dos dados de tempo da adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM à 300 K ao modelo de cinética de pseudo segunda ordem

Metal	K2	Qm Cal	R ²	Qm exp
Cu^{2+}	-0,0133	7,0997	0,9996	7,3454
Pb^{2+}	-0,0861	28,7966	0,9999	29,1766

Fonte: Autor (2016).

Comparando-se os valores de Qm calculado e experimentais verifica-se que estes estão bem próximos e o valor de R² está bem próximo de um. Com isso percebe-se que houve um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, tanto para o Pb^{2+} quanto para o Cu^{2+} .

Os resultados demonstram que o modelo cinético que melhor representou o processo de adsorção pela FBM dos metais estudados foi o modelo de pseudo segunda ordem, pois este apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando altos valores de correlação linear e os valores de Qm calculado e experimental estarem bem próximos. Segundo Ho (2006), a expressão taxa de pseudo segunda ordem descreve processos de quimiossorção envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato como forças covalentes e troca iônica.

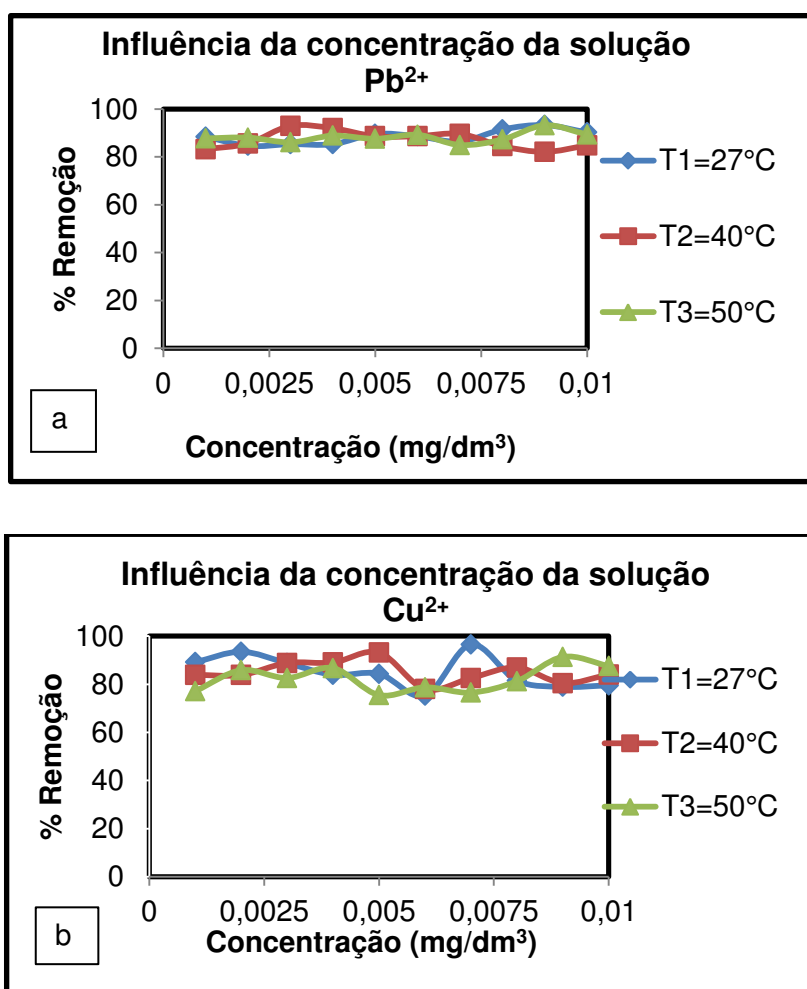
De acordo com Boas et al. (2012) estudando o processo de biossorção do Cu^{2+} utilizando o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados relatam que o processo segue o modelo de pseudo segunda ordem apresentando coeficiente de linearidade R² próximo de 1, além dos valores de Q_{eq} experimentais e calculados estarem bem próximos. Ao seguir o modelo de pseudo-segunda ordem, a biossorção fornece indícios de que ocorre uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Bugiereck (2013), também relata este modelo como o que melhor descreve o processo de adsorção pelo carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana na remoção de azul de metileno. Boniolo (2008), que estudou a remoção de íons urânio pela casca de banana, descreve que o modelo que melhor representou o processo foi o de pseudo segunda ordem.

5.2.2 Influência da Concentração da Solução

Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorvato no adsorvente e na solução em determinada temperatura e pressão. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá a espécie de interesse, bem como apresentar uma estimativa máxima da capacidade de adsorção. Com o tempo de equilíbrio definido em 10 minutos e utilizando a dosagem do adsorvente de 1000 mg, foi possível construir essas isotermas e calcular o percentual de cátion adsorvido pela FBM, as isotermas de Cu^{2+} e Pb^{2+} foram realizadas nas temperaturas 27, 40 e 50°C e concentração variando de 10^{-3} até 10^{-2} mg/dm^3 estando ilustradas na Figura 12 imagens (a) e (b) para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} respectivamente.

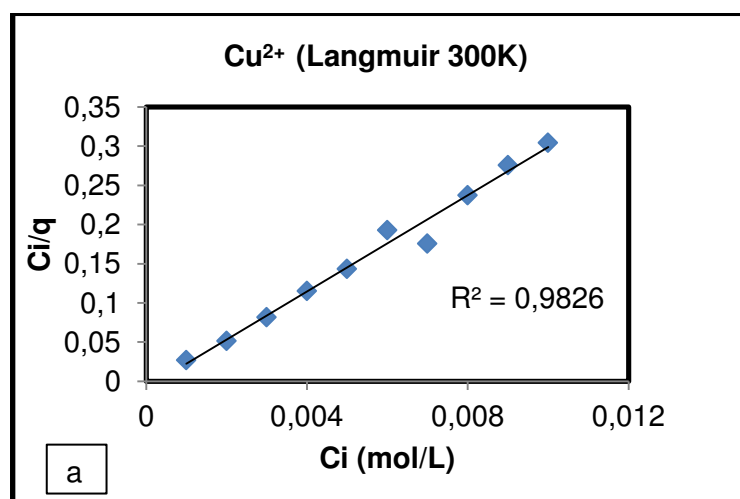
Figura 12 – Isoterma de concentração dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} com pH 5,0 e tempo de contato de 10 minutos pela FBM nas imagens (a) e (b) respectivamente

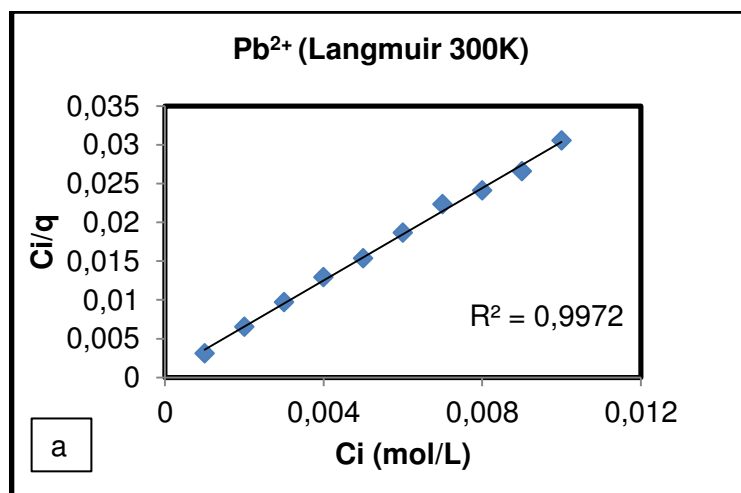
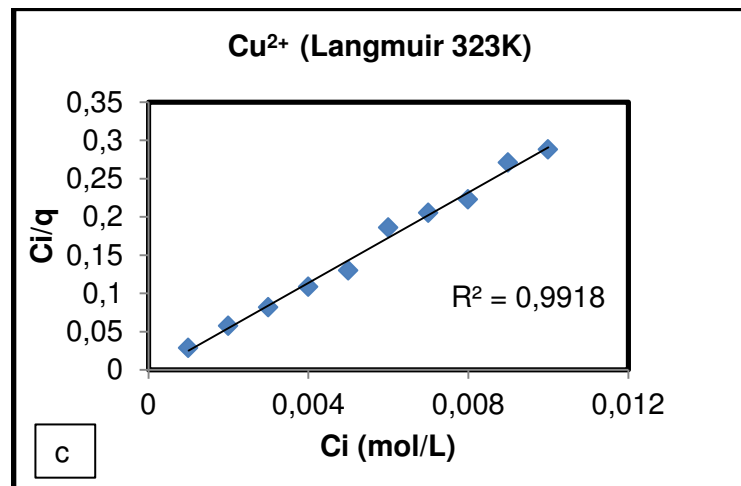
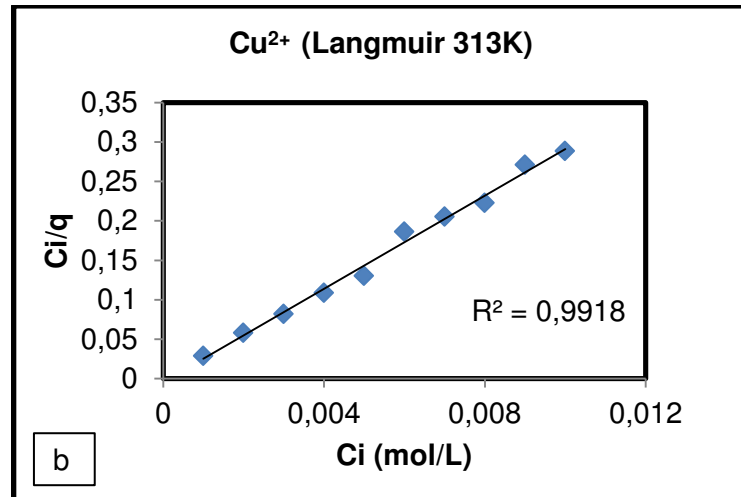


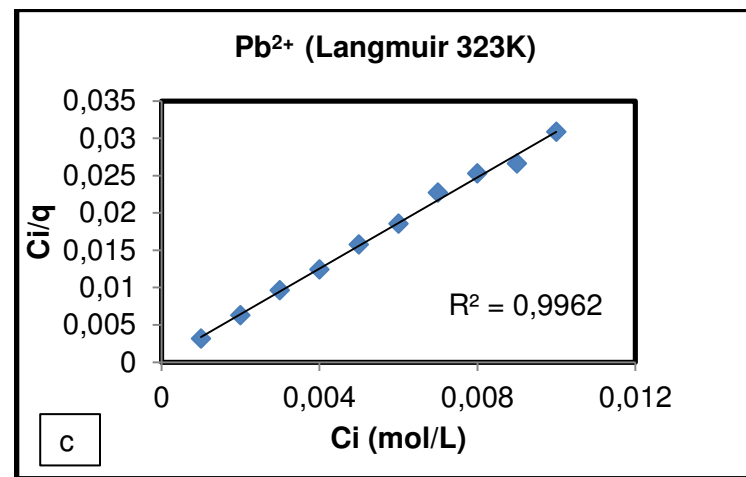
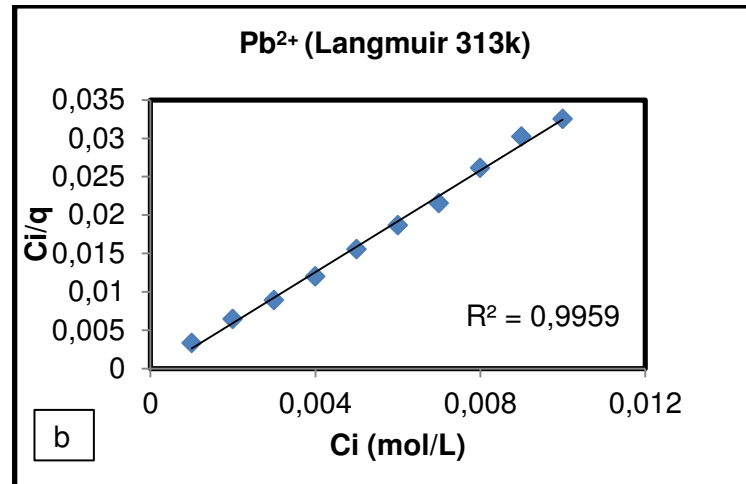
Observou-se que as isotermas seguiram um comportamento bastante semelhante nas três temperaturas estudadas, não apresentando diferenças bruscas de remoção nas diferentes concentrações, para ambos os metais. Tal fato leva-nos à hipótese de que o biossorvente é eficiente para remoção de pequenas concentrações metálicas. Para o Pb^{2+} os melhores resultados apresentados foram 93,2% para T1, 92,9% para T2 e 93,3% para T3. Já para o Cu^{2+} os melhores resultados foram 96,4% para T1, 93,1% para T2 e 91,3% para T3, entretanto, apresentou média acima de 80% de remoção nas três temperaturas para todas as concentrações. Pode-se inferir que a variação de temperatura não afeta o processo tendo a temperatura ambiente como a mais eficiente devido ao não gasto energético para aumentar a temperatura.

Existem vários modelos para descrever os processos de adsorção de estudos de remoção de metais, sendo os dois mais utilizados os de Langmuir e de Freundlich (YAMAMURA e YAMAURA, 2005). O uso dos modelos de Langmuir e Freundlich nos permite estudar os fenômenos de adsorção (CRUZ, 2009). Para Jordão (2000) existem duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção. A primeira, é que possibilita a expressão matemática de alguma propriedade do material e, a segunda, é que permite conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção. Os parâmetros de ajuste dos dados das isotermas de concentração aos modelos de Langmuir e Freundlich estão ilustrados nas Figuras 13 e 14 e resumidos na Tabela 4.

Figura 13 – Linearização dos dados de adsorção pela FBM para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em diferentes temperaturas (a) 300 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Langmuir

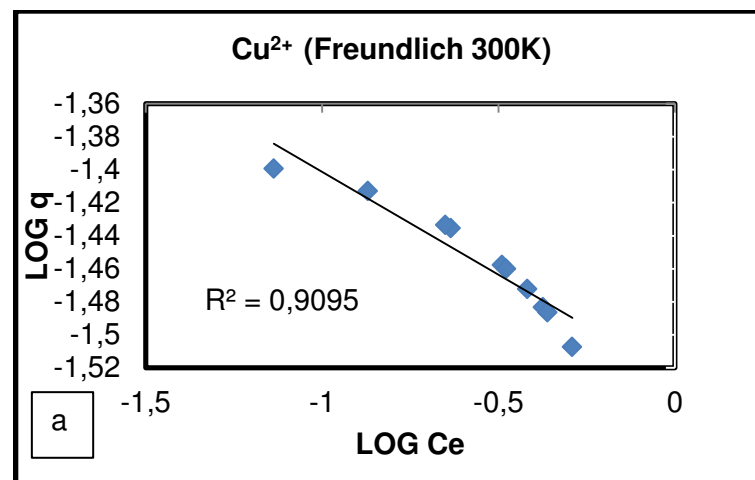


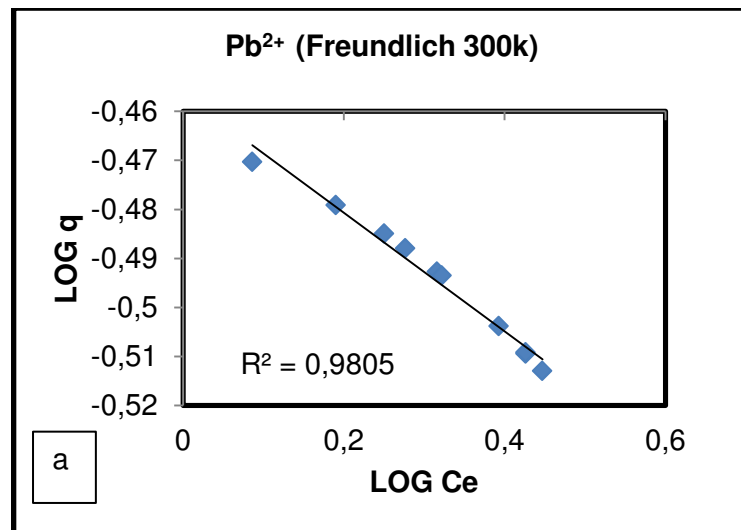
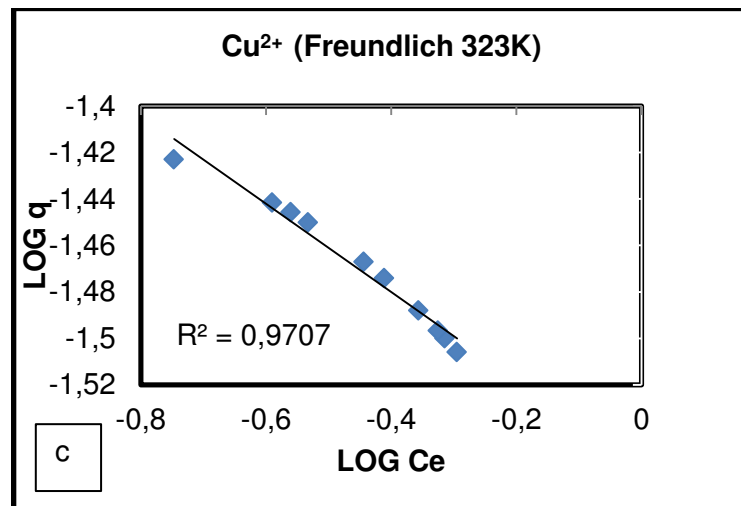
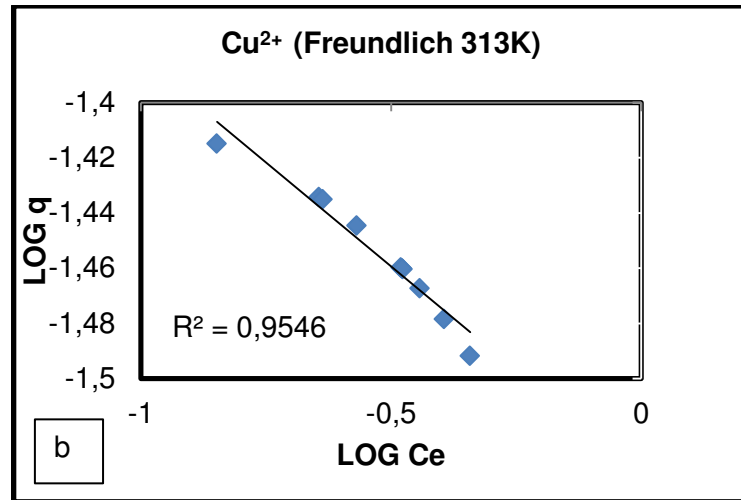


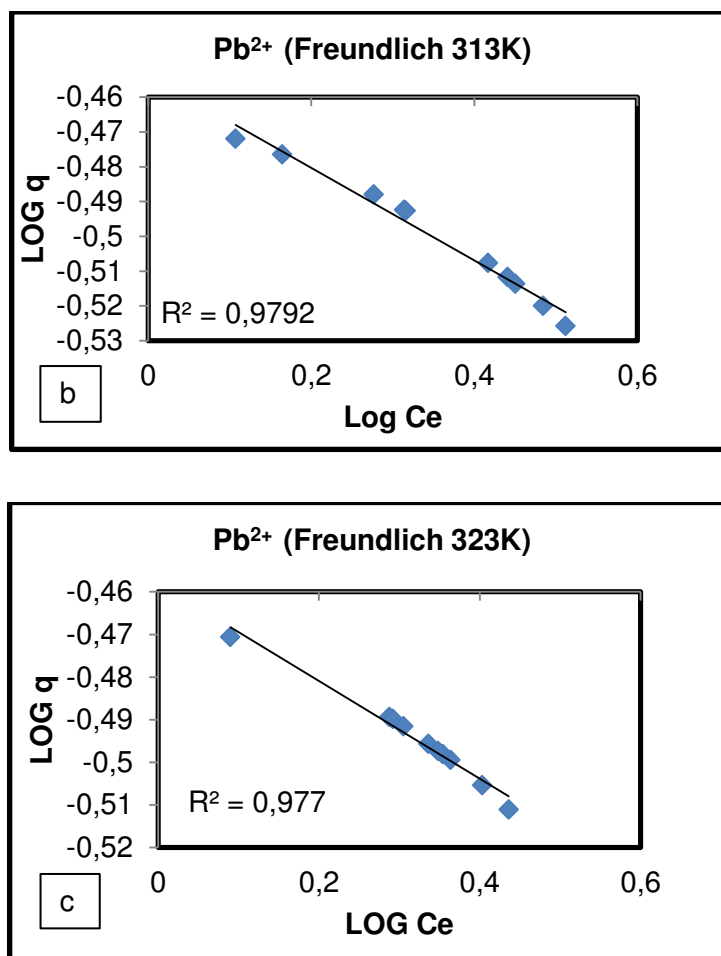


Fonte: Autor (2016).

Figura 14 – Linearização dos dados de adsorção pela FBM para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} em diferentes temperaturas (a) 300 (b) 313 e (c) 323 K segundo o modelo de Freundlich.







Fonte: Autor (2016).

Os valores de Q_m e b apresentados na Tabela 7 são referentes ao modelo de Langmuir e foram calculados a partir do valor de coeficiente angular e o coeficiente linear da reta. Conforme é possível perceber na Figura 13 em todos os casos (a) (b) e (c) os coeficientes de correlação linear se mostraram satisfatórios para o modelo de Langmuir estando bem próximos de um, nas três temperaturas investigadas e para os dois metais, o que mais uma vez revela a não interferência da temperatura no processo de adsorção. Ao seguir o modelo de Langmuir Garetta (2010) relata que a adsorção é constante independente da extensão da cobertura da superfície e a superfície do bioissorvente é homogênea.

Comportamento semelhante foi encontrado em diversos estudos como em Yamamura e Yamaura (2005) verificaram que o comportamento de adsorção no bagaço de cana-de-açúcar aplicou-se melhor ao modelo de Langmuir para íons de urânio. Garetta (2010) que estudou a casca de maracujá amarelo e da mexerica como bioissorvente, para remoção de Cu^{2+} Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa encontrou

o modelo de Langmuir como o mais adequado para descrever o processo de adsorção. Já Cruz (2009) que estudou a casca da banana modificada com ácido cítrico, na remoção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas relata que tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich são capazes de descrever o comportamento do processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelo biossorvente FBM adequadamente, esse comportamento fora observado no presente trabalho apenas para o Pb^{2+} . Sendo que os elevados coeficientes de correlação linear dos dados experimentais no modelo de Langmuir sugerem que o processo de adsorção se ajusta melhor a este modelo matemático. Anwar et al. (2009) que estudaram a remoção de Cd^{2+} e Pb^{2+} pela casca de banana, descrevem que o processo de biossorção se dá pelo modelo de Langmuir, dessa forma ocorrendo em monocamada.

Os valores de K_f e $1/n$ apresentados na Tabela 7 são referentes ao modelo de Freundlich e foram calculados a partir do valor de coeficiente angular e o coeficiente linear da reta. A Figura 14 representa o modelo de Freundlich, onde podemos notar que este apresenta menor coeficiente de correlação linear quando comparado ao modelo de Langmuir em todos os casos (a) (b) e (c) para os dois metais estudados nas três temperaturas, o que sugere que a adsorção pela FBM segue o modelo de Langmuir.

Tabela 7 – Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich dos resultados da adsorção de íons metálicos pela FBM nas temperaturas de 300, 313 e 323 K

Íon	T (K)	Langmuir			Freundlich			Experimental
		b	Qm	R ²	1/n	Kf	R ²	Qex
Cu²⁺	300	0,2344	7,0567	0,982	-0,0935	6,2951	0,909	8,2751
	313	0,1728	7,7946	0,991	-0,1257	6,3257	0,954	7,9871
	323	0,2221	7,7578	0,991	-0,2122	5,4389	0,970	7,8360
Pb²⁺	300	0,0458	35,5691	0,997	-6,6595	37,3464	0,980	35,3263
	313	0,0192	34,3833	0,995	-7,8264	36,8179	0,979	35,2117
	323	0,0479	35,5838	0,996	-7,9209	36,7657	0,977	35,3054

Fonte: Autor (2016).

Observou-se que o valor de $1/n$ apresentado na Tabela 7 para o modelo de Freundlich é negativo, de acordo com Pereira (2006) o valor de n negativo indica que a eficiência do processo de adsorção é desfavorável, com um alto valor de K_f indicando uma capacidade de adsorção máxima do material.

Para Faust e Aly (1987) citado por Yamamura (2009) quando o valor de $1/n$ é muito menor que 1 indica que a capacidade adsorptiva (Q_e) varia pouco entre as concentrações de equilíbrio (C_e) maiores e menores. Já quando apresenta valor superior a 1 indica alta capacidade adsorptiva (Q) em altas concentrações de equilíbrio (C_e), que diminui rapidamente em concentrações de equilíbrio menores.

Segundo Worch (2012) valores de $n < 1$ mostram altas cargas adsorventes relativa a baixas concentrações. Portanto, são referidos como isothermas favoráveis, enquanto isothermas com $n > 1$ são caracterizadas como desfavoráveis.

O parâmetro b da equação de Langmuir está relacionado com a energia livre de adsorção e é chamado de constante interfacial e está ligado diretamente com a constante de equilíbrio K , através da seguinte equação:

$$b = \frac{K * MM}{d} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde d é a densidade do solvente, MM é a massa molecular do soluto, isolando o valor de K , geramos a Equação 11:

$$K = \frac{d * b}{MM} \quad (\text{Equação 11})$$

No caso estudado, o solvente utilizado foi a água, então d é igual a $d=1000$ e $MM=18$ tem-se:

$$K = \frac{1000 * b}{18} \quad (\text{Equação 12})$$

A partir da Equação 11 é possível calcular a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs para o processo de interação entre a FBM e os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} através da Equação 5.0.

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln(K) \quad (\text{Equação 13})$$

Em que R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

A Tabela 8 apresenta os valores de K e ΔG^0 para os íons Cu^{2+} e Pb^{2+} nas temperaturas 300, 313 e 323 K. Os valores da energia livre de Gibbs (ΔG^0) apresentam valores exotérmicos, que indica que o processo de adsorção é favorável em todos os processos.

Tabela 8 – Valores da constante de equilíbrio e energia livre de Gibbs para adsorção de íons metálicos pela FBM nas temperaturas 300, 313 e 323 K

Íon	T (K)	k	ΔG^0
Cu^{2+}	300	13,02222	-63,1398
	313	9,6	-58,0504
	323	12,31667	-66,5051
Pb^{2+}	300	2,544444	-22,9742
	313	1,066667	-1,65645
	323	2,661111	-25,923

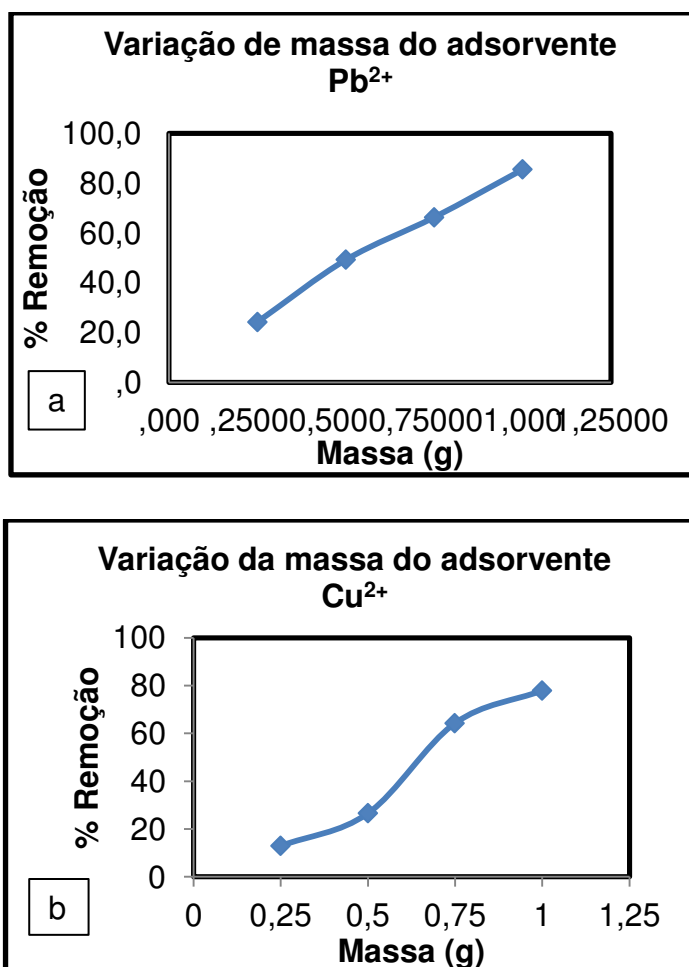
Fonte: Autor (2016).

Os valores negativos de ΔG^0 indicam que a adsorção dos dois metais estudados sobre a FBM foi um processo espontâneo e físico conforme relata Boniolo (2008). Boas et al. (2012) relatam que valores de entalpia negativos indicam que o processo é exotérmico.

5.2.3 Influência da massa do adsorvente

De acordo com a Figura 15 imagens (a) e (b) abaixo podemos observar que houve um aumento na porcentagem de remoção com o aumento da dosagem do bioadsorvente para ambos os metais. Segundo Vagheti (2009), o aumento na porcentagem de remoção de íons metálicos com o aumento na dosagem do bioadsorvente pode ser atribuído ao acréscimo ocorrido no número de sítios ativos disponíveis para a adsorção, aumentando, desta forma, o valor do percentual de remoção.

Figura 15 – Influência da massa do adsorvente na adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} pela farinha da casca de banana modificada nas imagens (a) e (b) respectivamente



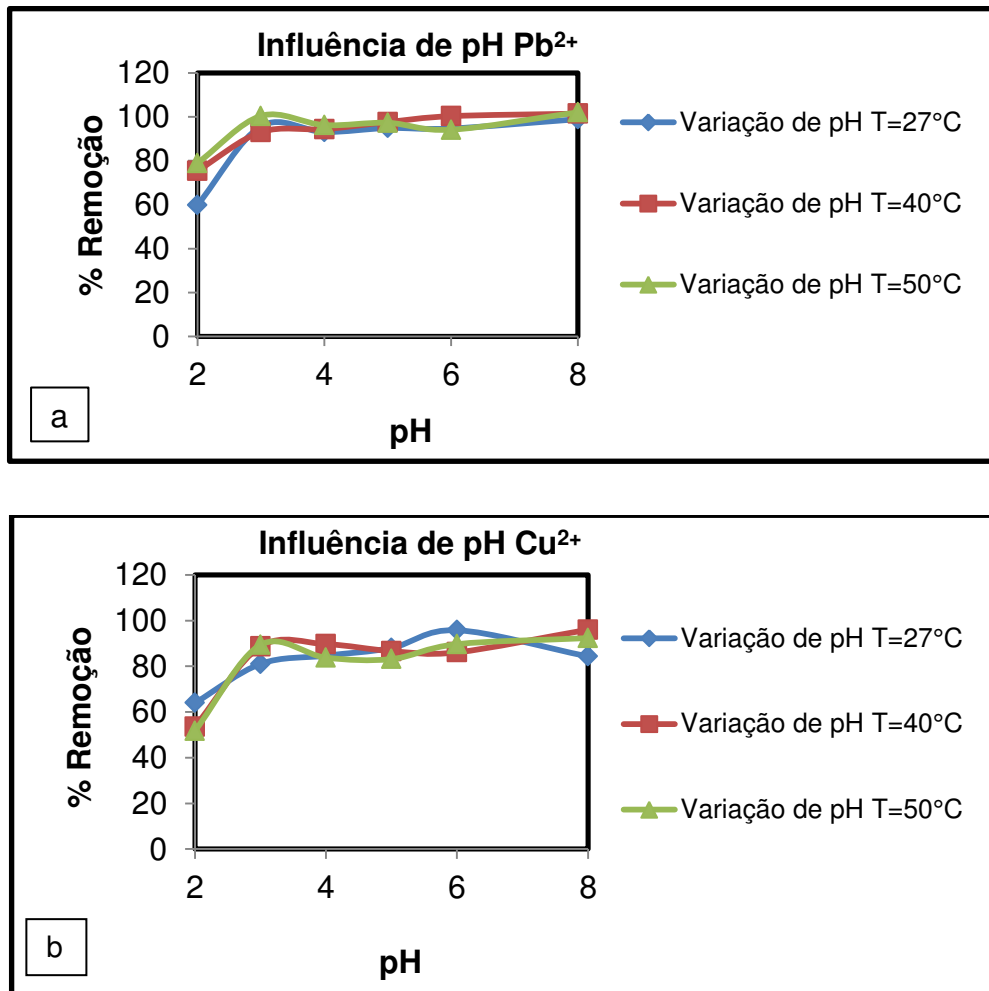
Fonte: Autor (2016).

Com o acréscimo da dosagem do bioadsorvente de 0,25g para 1g o percentual de remoção de Pb^{2+} saiu de 22% para valores superiores a 80%, para o Cu^{2+} o percentual de remoção saiu de 15% utilizando 0,25g para cerca de 80% quando foi utilizado 1g do bioadsorvente. Liang e Shahbaz (2014), investigando a remoção de zinco pela casca de banana lavada com HCl também constataram que o aumento da dosagem do bioadsorvente aumentou o percentual de bioadsorção. Da mesma forma em que Achak et al. (2009) utilizando a casca de banana como bioadsorvente na remoção de compostos fenólicos verificaram que com o acréscimo da dosagem do adsorvente aumentava-se a quantidade adsorvida de compostos fenólicos.

5.2.4 Influência da variação de pH

Variou-se o pH de 2,0 a 8,0, onde essa variação implicou em melhores valores de remoção para os metais pela farinha da casca de banana modificada. Para o Pb^{2+} a elevação do pH de 2,0 para 5 aumentou o percentual de adsorção de 60 para 94% na temperatura de 27°C, já as temperaturas de 40 e 50°C o aumento do pH de 2,0 para 5,0 elevou os valores de remoção de 75 para 96%. Para o Cu^{2+} o aumento do pH de 2,0 para 5,0 resultou em uma elevação do percentual adsorptivo da FBM de 63 para 89% na temperatura de 27°C, as temperaturas de 40 e 50°C em pH 2,0 a remoção foi de 50% e quando se elevou o pH para 5,0 a percentagem de remoção atingiu valores superiores a 85%. A Figura 16 mostra a influência da variação do pH na adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} pela FBM.

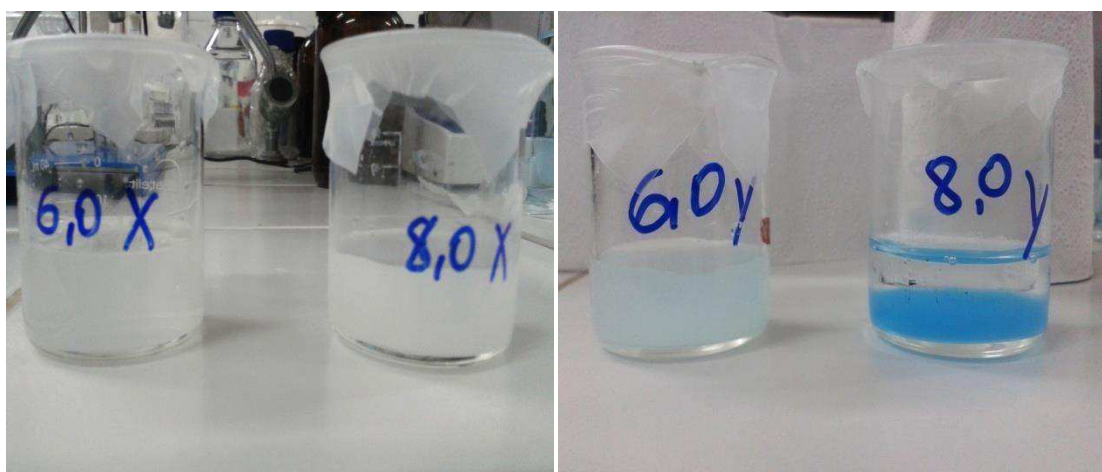
Figura 16 – Influência do pH na adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} em diferentes temperaturas pela farinha da casca de banana modificada nas imagens (a) e (b) respectivamente



Fonte: Autor (2016).

Observa-se na Figura 16 imagens (a) e (b) que o valor da adsorção do metal aumenta com a elevação do pH atingindo um máximo de adsorção entre o pH 4,0 e 5,0. Em pH superior a 5,0 observou-se que a solução apresentou turbidez e precipitados conforme ilustra a Figura 17. O que sugere o processo de competição entre o próton da solução e o metal dissolvido. Um fato importante a ser considerado neste ponto é que os sítios ativos de sorção do biossorvente são formados por grupos ácidos orgânicos, os quais apresentam pKa no intervalo de 3,5 a 5,0 (CARETTA, 2010).

Figura 17 – Formação de precipitados



Fonte: Autor (2016).

A ocorrência de precipitados pode ser devido a processos de hidrólise dos íons e sua posterior precipitação da solução na forma de hidróxidos hidratados ou de complexos. Apesar dos gráficos mostrarem valores de remoção tão bons quanto em pH 5,0, por esta razão discutiu-se apenas no intervalo de 2,0 a 5,0. Assim como para a variação de concentração onde também variou-se a temperatura constata-se que esta também não foi fator preponderante na variação do pH.

A casca de banana possui em sua composição vários grupos funcionais, tais como amino e carboxilo, que podem ser afetados pelo pH (ACHAK et al., 2009). De acordo com Boas et al. (2012), em pH mais baixo a adsorção do metal é menor, o que pode ser explicado devido ao protonamento dos grupos funcionais da biomassa. Com o aumento do pH da solução ocorre o desprotonamento destes grupos que estão envolvidos na adsorção de metais. Para Cruz (2009), pela natureza dos

grupos orgânicos presentes na casca da banana o processo de adsorção deve ocorrer por um processo de troca-iônica entre as espécies em solução e o hidrogênio, presente nos grupos – COOH do ácido pécico e dos ácidos orgânicos pequenos e do grupo –OH fenólicos da lignina.

6 CONCLUSÕES

A caracterização da FBM realizada através da microscopia eletrônica de varredura revelou que sua superfície é irregular e com muitos espaços vazios. O espectro no infravermelho apresentou grupos carbonila e hidroxila na forma de celulose, hemicelulose e lignina que são responsáveis pela adsorção. A análise por DRX comprovou a existência destes grupos.

Através da investigação do processo de biossorção utilizando a farinha da casca da banana modificada na remoção dos íons metálicos Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa, foi verificado que diversos são os fatores experimentais que estão envolvidos neste processo como: o tempo de contato, a variação da massa do adsorvente, o pH, a concentração da solução e temperatura.

O tempo de contato foi de 10 minutos para Pb^{2+} e Cu^{2+} . O aumento da massa do adsorvente provocou um aumento na remoção dos metais, comportamento observado para ambos os metais. Trabalhando com variação de temperatura e de pH verificou-se que a elevação do pH apresentou melhoria nos percentuais de remoção, sendo o pH 5 o ideal, as três temperaturas estudadas não apresentaram diferenciação brusca na adsorção. Para a concentração percebeu-se que esta não apresentou grande influência na remoção dos íons metálicos nas três temperaturas estudadas, com média de remoção acima de 80% em todos os casos. Assim conclui-se que o biossorvente é eficiente na remoção tanto de pequenas como de elevadas concentrações metálicas. Em todos os casos a remoção de chumbo mostrou-se superior a remoção de cobre.

A cinética de pseudo segunda ordem foi o que melhor representou o processo de adsorção pela FBM, o que indica que o processo de adsorção se dá por meio de quimiossorção. O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou aos dados experimentais aos calculados o que indica que a superfície da FBM é homogênea e a adsorção é constante, também se verificou que o processo é espontâneo.

A utilização da casca da banana modificada com ácido clorídrico na remoção de metais em efluentes aquosos apresenta-se como alternativa aos métodos tradicionais, uma vez que demonstrou grande poder adsorvente tornando-a um material bastante atrativo por se tratar de um subproduto agroindustrial, até então a

casca de banana é um resíduo sem nenhum valor agregado, entretanto, sua utilização como biossorvente demonstra sua aplicabilidade no campo tecnológico como material adsorvente alternativo de baixo custo, agregando valor ao produto.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se testar a FBN e FBM desenvolvidas no presente trabalho para o tratamento de efluente real inicialmente em escala de bancada e posteriormente em escala maior. Desenvolver um filtro utilizando o biossorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLALI, A. GUO, W. S.; NGO, H. H.; CHEN, S. S.; NGUYEN, N. C.; TUNG, K.L. (2014); Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review; **Bioresource Technology**; 160; p. 57–66.
- ACHAK, M., HAFIDI, A., OUAZZANI, N., SAYADI, S., MANDI, L., 2009. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 166, Nº1, 2009, pp. 117-125.
- ALMEIDA NETO, A. F. de. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas adsorventes**. 2011. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. 2011.
- ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; WAHEED-UZ-ZAMAN; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. “Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana .” **Bioresource Technology** 2010, Nº 101 (2010): 1752–1755.
- ASSIS, P. A. de. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente**. 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.
- BARROS, R. T. de V.; CHEMICARO, C. A. de L.; HELLER, L.; SPERLING, M. V. **Saneamento**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995. 221p. (Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios, 2).
- BATISTA, T. S.; LIRA, T. K. B.; SOUZA, J. S. B.; BARROS, T. R. B.; LIMA, V. E. **Remoção de chumbo (ii) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes**. 2012. 10f. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB.
- BENINI, K. C. C. de C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá – SP, 2011.
- BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. 107f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2008.

BOSCH NETO, J. C.; GOMES, P. M. C.; SEGALL, S. D.; FERREIRA, A. G.; CHARBEL, A. T.; AZADINHO, A.; CARNEIRO, G.; CALDEIRA, E.; AIRES, L. **Obtenção da farinha da casca da banana através de um secador solar de moagem em moinho de bolas de baixo custo – valor nutricional e possibilidade na indústria de alimentos**. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS, 2005, Campinas. **Anais**. Petrolina: UNICAMP. CD – ROM. 2005.

BRASIL. **Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 15 janeiro de 2014.

BROOKS, R. R. **Plants that Hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, USA, 1998.

BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J. M. M. de; FIORI, M. A.; COLPANI, G. L.; Dal MAGRO, J. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado quimicamente a partir de casca de banana. **Acta Ambiental Catarinense**. V.10. (n.1/2) de 2013.

CARETTA, T. de O. **Avaliação do potencial das cascas de maracujá amarelo e de mexerica como biossorventes de metais pesados**. 2010. 63f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina – Londrina, 2010.

CAVALCANTI, J. E. W. de A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda. 2009. 453 p.

CRUZ, M. A. R. F. da. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. 2009. 74f Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos naturais), Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2009.

CUNHA, B. da S. **Adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana na presença de líquidos iônicos**. 2013. 96 f. Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas – SP, 2013.

Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. **Journal of hazardous materials** 157.2 (2008): 220-229.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment**. 1. ed. Boca Raton, Flórida, 1987.

FERREIRA, B. C. S.; **Desenvolvimento de novos materiais lignocelulósicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental**. Tese (Doutorado em Ciências – Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG. 2015.

- FERREIRA, R. V. de P.; **Aplicação de biossorventes no tratamento de rejeitos radioativos líquidos**. Tese (Doutorado – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2014.
- FILHO, L. C. G.; **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização**. Dissertação (Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.
- FRANCISCO, M. S. **Diagnóstico da produção e qualidade dos frutos de banana (*Musa spp*), cultivada no município de Bananeiras – PB**. 2011. 87f. Dissertação (Qualidade de Matérias-Primas), Centro de Ciências Humanas, Sociais e Agrárias, Universidade Federal a Paraíba, Bananeiras – PB, 2011.
- GAVALLAH, L.; KILBERTUS, G. Recovery of metal ions through decontamination os synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 241-286, 1998.
- GONDIM, J. A. M.; MOURA, M. de F. V.; DANTAS, A. S.; MEDEIROS, R. L.S.; SANTOS, K. M. **Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas**. Ciência Tecnologia Alimentos, Campinas, v.25(4), p. 825-827, 2005.
- GUPTA, V.; ALI, I. **Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste**. Journal of Colloid and Interface Science, p. 321-328, 2004.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Jornal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 681–689, 2006.
- JESUS, D. M. A.; ROCHA, J. F.; ALFAYA, A. A. F. **Utilização da farinha da casca de banana na remoção de corante têxtil em solução aquosa**. In: 34^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011, Florianópolis. **Anais Florianópolis**, Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011.
- JORDÃO, C. P., ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ V., V. H. Adsorção de íon Cu²⁺ em Latossolo vermelho-amarelo Húmico. **Química Nova**. v. 23(1), p. 5-11, 2000.
- KAMSONLIAN, S.; SURESH, S.; MAJUMDER, C. B.; CHAND, S. Characterization of banana and orange peels: Biosorption Mechanism. **IJSTM**, Vol 2, Issue 4, pp.1-7, 2011.
- LIANG, G. J.; SHAHBAZ, K. Potential of biosorbent on treatment of industries wastewater. **2^a Eureca 2014** – Potential of Biosorbent on Treatment of Industries Wastewater.
- MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. Tradução de Félix Nonnenmacher. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p. Tradução de Environmental Chemistry.
- MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010,79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e

Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. DE. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. de. F.; **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn** , São João del Rei, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 6, 1279-1284, 2010.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M. D.; SILVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATH, T.; YAMUNA, R. T. Waste' coirpith- a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass & Energy*, n. 21, p.477-483, 2001.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, T. M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. v. 83, p. 1446–1456, 2011.

OISHI, B. O. **Estudo da capacidade de sorção de cobre por *Pseudomonas putida* sp. Em reator**. 2014. 126 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

PEREIRA, P. H. F.; **Estudo da intercalação de surfactantes na matriz fosfato de nióbio**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2006.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – 2005.

POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science Total Environmental*, v. 116, p. 31-52, 1992.

RAJORIYA, S.; KAUR, B. Adsorptive removal of zinc from waste water by natural biosorbents. *IJSTM*, Vol 3, Issue 6, pp.60-80, 2014.

REDDY, C. A. PRASHANTHI, N.; P. BABU, H.; MAHALE, J. S. Banana peel as a biosorbent in removal of nitrate from water. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*. Vol 2, Issue 10, pp.94-98, 2015.

SANTOS, M. S. F. dos. **Análise da ação da polígorsquita no tratamento de efluentes contaminados por chumbo**. 2013. 172f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2013.

SCHNEIDER, I. A. H. **Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos**. 1995, 141f. Tese (Doutorado Programa de Pós – Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais), Porto Alegre, 1995.

SEBRAE ESTUDOS DE MERCADO SEBRAE/ESPM 2008. Disponível em <[http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/8E2336FF6093AD96832574DC0045023C/\\$File/NT0003904A.pdf](http://bis.sebrae.com.br/GestorRepositorio/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/8E2336FF6093AD96832574DC0045023C/$File/NT0003904A.pdf)> Acesso em 18/07/2014.

SILVEIRA, S. V. **Remoção de poluentes gasosos por adsorção – tratamento numérico**. 2001. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2001.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M-A. Characterization of lignocellulosic curauá fibres. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p.47-53, 2009.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, *Bioresource Technology*, 99, 6017–6027.

TAVARES, T. M. **Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano**. Química nova, v.15, n.2, p.147-154, 1992.

THEODORO, P. S. Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica. 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Toledo, 2010.

TIBOLLA, H. **Produção de nanofibras de celulose por hidrólise enzimática**. 2014. 142f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas – SP, 2014.

TOMCZAK, F.; **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 135f. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná. Curitiba – PR, 2010.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorvente para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. 84f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2009.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 2008. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP, 2008.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª edição. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005. 425 p.

WATASHI, C. Y. **Preparação e caracterização da casca de banana prata particulada para aplicação com reforço em compósito de matriz de PEAD**. 2011. 60f. Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais - Universidade

Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá. Guaratinguetá – SP, 2011.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter, 2012.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudo da Cinética e das Isotermas da Adsorção de U pelo bagaço de cana de açúcar. In: ***International Nuclear Atlantic Conference***. 2005. Associação Brasileira de Energia Nuclear. ISBN: 85-99141-01-5. Santos, São Paulo, 2005.

YAMAMURA, A. P. G.; **Aplicação de nanotecnologia no meio ambiente: biossorvente magnético na remoção de urânio**. 2009, 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2009.