

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o
pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como
biossorvente**

Aldavilma Cardoso Lima

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE Cr(III) EMPREGANDO O
PSEUDOCAULE DA BANANEIRA (*MUSA PARADISIACA*) COMO
BIOSSORVENTE**

ALDAVILMA CARDOSO LIMA

Sob a Orientação do Professor
Dr. Rui de Góes Casqueira

e Co-orientação da Professora
Dr^a. Dilma Alves Costa

Dissertação submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química,
Área de concentração em Tecnologia.

Seropédica, RJ.

Abril/2013.

660.284235

L732a

T

Lima, Aldavilma Cardoso, 1987-

Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente / Aldavilma Cardoso Lima - 2013.

68 f.: il.

Orientador: Rui de Góes Casqueira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.

Bibliografia: f. 53-57.

1. Adsorção - Teses. 2. Metais - Absorção e adsorção - Teses. 3. Cromo - Teses. 4. Bananeira - Composição - Teses. 5. Engenharia química - Teses. I. Casqueira, Rui de Góes, 1971-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ALDAVILMA CARDOSO LIMA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: ____/____/____

Rui de Góes Casqueira. Prof. D.Sc. UFRRJ.
(Orientador)

Silvia Cristina Alves França. D. Sc. CETEM/MCTI.

Leonardo Duarte Batista da Silva. Prof. D. Sc. UFRRJ.

*Dedico este trabalho aos meus pais, Maria
Inês e Florisval, e ao meu irmão muito
amado, Virgílio.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela dádiva da vida e pela capacidade de amar ao próximo. Ele quem me amparou nos momentos de angústias, nesses sete anos longe da minha família.

Agradeço:

Aos meus pais por todo o apoio e simplesmente por ter me dado a honra de ser filha de pessoas tão boas, tão simples, tão humanas, que não pelo fato de serem “meus pais”, são as melhores pessoas que eu conheço, juntamente com meu irmão. Agradeço a ele por toda pureza que me passa, por todo amor que me é dado, por todas as demonstrações de carinho, e por não me fazer cansar de entender que a vida vale muito mais a pena quando persistimos em algo que é árduo, que de nada vale ser bom se não houver esforço.

Ao meu namorado, Henrique César, por ter sido uma base muito importante nesses últimos dois anos. Agradeço ao carinho e atenção sem igual que me passa todos os dias. Agradeço a paciência comigo, principalmente quando tudo parecia estar errado, ele sempre estava ali, sereno e com muito amor, para me ajudar. Agradeço por ter me emprestado sua família, a qual possuo grande afeto.

Ao grande amigo Mauro Wysard, companheiro de café, de praia, minha “sombra”, meu confidente. Sem ele, o Mestrado teria sido muito mais difícil. Agradeço aos tios Regina e Mauro, pelo apoio em sua casa nos vários finais de semana.

Ao meu orientador, Rui de Góes Casqueira, por sempre ter sido muito compreensivo, por todo estímulo, amizade. É um grande exemplo que carregarei.

À minha querida amada co-orientadora, Dilma Costa, por todo amor de mãe, toda a paciência e zelo.

A todos os meus amigos, os que estão longe e os que estão perto. Vinícius de Moraes já dizia: “Amigo, um ser que a vida não explica”, e não explica mesmo. Levo-os sempre em meu coração. Em especial, agradeço aos amigos do Rio - Marco, Amanda e Jaqueline, por sempre me receberem com muito carinho.

Aos amigos Geraldo, da Embrapa, e ao Jair, do Instituto de Agronomia, por todo apoio e ajuda na parte experimental, sempre prestativos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

LIMA, Aldavilma Cardoso. **Avaliação do emprego do pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) na remoção de Cr(III) em solução aquosa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

A busca do equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e a preservação do meio, vem direcionando diversas pesquisas no meio acadêmico e cobrando da sociedade atitudes menos poluentes. A reciclagem ou reutilização de matérias-primas naturais se tornou uma alternativa ao uso de compostos sintéticos utilizados para os mesmos fins. Nesse contexto, encontram-se os adsorventes naturais ou biossorventes, que apresentam características, como alta capacidade de remoção de efluentes e alta disponibilidade a um custo relativamente baixo. A banana (*Musa sp.*) é a fruta mais comercializada no mundo. Depois da maturação e colheita do cacho de bananas, o pseudocaule morre (ou é cortado), dando origem, posteriormente, a um novo pseudocaule, e assim origina um novo “cachos” de pseudofrutos. Os pseudocaules possuem quase 70% de sua composição formada por lignina, celulose e hemicelulose, que possuem sítios adsorptivos, como carboxila, carbonila e hidroxila, capazes de participarem os vários mecanismos envolvidos na biossorção. O objetivo deste trabalho é avaliar a remoção de Cr(III), contaminante presente no efluente de galvanoplastia industrial, empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente. Foi realizada a caracterização de ambas as amostras da biomassa: pseudocaule *in natura* e o pseudocaule que recebeu tratamento térmico, sendo mantido em imersão em água no ponto de ebulição por uma hora. O ponto de carga neutra, pH_{zpc} , obtido foi de 5,7, para ambas as amostras. Através da análise com F.T.I.R, não foram observadas diferenças entre os grupos funcionais orgânicos presentes na biomassa *in natura* e a tratada. Os resultados obtidos para as concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio da amostra *in natura* foram 0,19, 0,27 e 2,9% p/p, respectivamente, enquanto para o pseudocaule tratado foram de 0,25, 0,51 e 3,8% p/p, respectivamente. As concentrações de hemicelulose, lignina e celulose para o pseudocaule sem tratamento térmico foram 12,35, 13,32 e 19,47% p/p, respectivamente, e para o pseudocaule tratado, as concentrações foram 18,2, 10,53 e 23,03% p/p. Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento experimental. O adotado para esse trabalho foi um Planejamento Fatorial Completo. As variáveis avaliadas foram pH do meio, concentração inicial do metal e a massa de biossorvente acrescida. O pH do meio variou de 1 a 12, e demonstrou-se fator significativo. Devido aos altos valores de pH, as regiões ótimas para a remoção indicadas nas superfícies geradas com o Statistica[®], não puderam ser atribuídas ao fenômeno biossortivo apenas, pois grande parte do metal encontrava-se precipitada. A massa de biossorvente variou de 100 a 300 mg e foi variável significativa, assim como a concentração inicial de Cr(III), que variou de 0,5 a 100 mg.L^{-1} . A amostra do pseudocaule tratado apresentou-se como melhor biossorvente, frente ao *in natura*. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram testados para a biossorção. Os coeficientes de regressão obtidos foram 0,972 e 0,946, respectivamente. Assim, a equação que melhor modelou os experimentos foi a de Langmuir. Mesmo alcançando valores de 90,5%, as remoções não atingiram os valores limites de emissão estabelecidos pela Resolução 357 do CONAMA/ Águas doces, salobras e salinas.

Palavras-chave: biossorção, cromo, efluente.

ABSTRACT

LIMA, Aldavilma Cardoso. **Evaluation of removal of Cr (III) employing the pseudo-stem of banana (*Musa paradisiaca*) as biosorbent.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Engineering). Technology Institute, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2013.

The search for balance between economic development and environmental saving has been directing several academic researches and demanding from the society less polluting attitudes. The recycling or reuse of natural raw materials has become an alternative to the use of synthetic compounds employed with the same purposes. In this sense, appear the natural adsorbents or biosorbents, which hold characteristics such as high capacity for removal of effluents and elevated availability added to a low cost. The banana (*Musa sp.*) is the most traded fruit in the world. After maturation and harvesting the bunch of bananas, the pseudo-stem dies (or is cut), leading eventually to a new pseudo-stem, and thus bringing a new "cluster" of pseudo fruit. Nearly 70% of pseudo-stem's composition consists of lignin, cellulose and hemicellulose, which have adsorptive sites such as carboxyl, carbonyl and hydroxyl, able to participate in the various mechanisms involved in biosorption. The purpose of this study is to evaluate the removal of Cr(III), contaminant present in the effluent of electroplating industry, employing the pseudo-stem of banana (*Musa paradisiaca*) as biosorbent. The characterization was carried out on both samples from biomass: natural fresh pseudo-stem and pseudo-stem from heat treatment, being kept immersed in water at boiling point for one hour. The point of zero charge pH_{zpc} obtained was the value of 5,7 for both samples. Through F.T.I.R. analysis, no differences were observed between the organic functional groups present in the fresh biomass and the one treated. The results about the concentrations of nitrogen, phosphorus and potassium, to the fresh sample were 0,19, 0,27 and 2,9% w/w, respectively, while for the pseudo-stem previously treated were 0,25, 0,51 and 3,8% w/w, respectively. The concentrations of hemicellulose, cellulose and lignin for the pseudo without heat treatment were 12,35, 13,32 and 19,47% w/w, respectively, and the pseudo treated, concentrations were 18,2, 10,53 and 23,03% w/w. The experiments were directed by an experimental design. The one assumed for this work was the Complete Factorial Design. The parameters evaluated were pH, initial metal concentration and biosorbent mass increment. O average pH ranged from 1 to 12 being considered a significative factor. Due to high pH values, the optimal regions for removal viewed on the surfaces generated by Statistica[®], could not be attributed only to the biosorption phenomena, in this conditions the great of the metal was found precipitated. The mass of biosorbent ranged from 100 to 300 mg, and was a significative variable to the process, meanwhile the initial concentration of Cr(III) ranged from 0,5 to 100 mg.L⁻¹. The sample of pseudo-stem treated presented as the best biosorbent in this study, compared to the pseudo-stem fresh. The models of Langmuir and Freundlich isotherms were tested for biosorption. The regression coefficients obtained were 0,972 and 0,946, respectively. Thus, the equation that best modeled the experiment was the Langmuir. Even reaching values of 90,5%, removals did not achieve the emission limits of Cr(III) established by CONAMA Resolution 357/ Fresh water, brackish and saline.

Keywords: biosorption, chromium, effluent.

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1: Limites máximos permitidos pela Norma ABNT-NBR 10004/ Resíduos Sólidos (BRASIL, 2004) e Resolução 357 do CONAMA/ Águas doces, salobras e salinas (BRASIL, 2005) para despejos de Cr(III), Cr(VI) e Cromo total. | 15 |
| Tabela 2: Planejamento Fatorial Completo para três variáveis. | 24 |
| Tabela 3: Níveis codificados. | 25 |
| Tabela 4: Parâmetros orgânicos para solução antes e após o contato com o biossorvente. | 28 |
| Tabela 5: Bandas de espectros (cm^{-1}) para as amostras <i>in natura</i> e tratada. | 30 |
| Tabela 6: Caracterização dos pseudocauls (% p/p). | 31 |
| Tabela 7: Porcentagem de cromo retido nos filtros. | 35 |
| Tabela 8: Planejamento Experimental com respostas – Pseudocaul <i>in natura</i> | 36 |
| Tabela 9: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaul <i>in natura</i> | 36 |
| Tabela 10: ANOVA para o planejamento do pseudocaul <i>in natura</i> | 38 |
| Tabela 11: Planejamento Experimental com respostas – Pseudocaul tratado. | 43 |
| Tabela 12: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaul tratado. | 43 |
| Tabela 13: ANOVA para o planejamento do pseudocaul tratado. | 45 |
| Tabela 14: Dados estatísticos para todos os experimentos. | 47 |
| Tabela 15: Dados estatísticos para os pontos centrais. | 48 |
| Tabela 16: ANOVA para os pontos centrais de ambos os grupos. | 48 |
| Tabela 17: Coeficientes de regressão e parâmetros das equações de isotermas de Langmuir e Freundlich. | 49 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Fenômenos durante o processo de adsorção (adaptado de FREITAS <i>et al.</i> , 2008)... | 7 |
| Figura 2: Isotermas do tipo I ao tipo VI, <i>n versus</i> P/P ₀ (SHAW, 1992). | 7 |
| Figura 3: Formação da cadeia de celulose pela união de unidade β-D-glicose (MORAIS <i>et al.</i> , 2005). | 10 |
| Figura 4: Estrutura molecular da hemicelulose (ALVES, 2011)..... | 11 |
| Figura 5: Representações de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose (ALVES, 2011). | 11 |
| Figura 6: Representação estrutural da lignina (SALIBA <i>et al.</i> , 2001)..... | 12 |
| Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura do pseudocaule da bananeira (CHATTOPADHYAYA <i>et al.</i> , 2011). | 12 |
| Figura 8: Diagrama de especiação do íon Cr(III) a 298 K. (STUMM & MORGAN, 1996 <i>apud</i> MAXWELL, 2012). | 16 |
| Figura 9: Superfície de resposta para a remoção de Cr(VI), no experimento fatorial 2 ³ , na interação pH x Massa (g) (OLIVEIRA, 2011). | 17 |
| Figura 10: Superfície de resposta para a remoção de Cr(VI), no planejamento fatorial 2 ³ , na interação Tempo (min) x Massa (g) (OLIVEIRA, 2011). | 17 |
| Figura 11: Gráfico de Pareto para o processo de biossorção do Cr(VI) utilizando cascas de jabuticaba (OLIVEIRA, 2011). | 18 |
| Figura 12: Pseudocaule cortado em seções de largura próxima a 2 cm..... | 20 |
| Figura 13: Cubos cortados para serem imersos em água em ebulição por uma hora. | 20 |
| Figura 14: Fibras <i>in natura</i> , após 24 horas em estufa a 70°C. | 21 |
| Figura 15: Fibras que foram tratadas, secas após 48 horas em estufa a 70°C..... | 21 |
| Figura 16: Pseudocaule seco e moído. | 22 |
| Figura 17: pH _{zpc} para o pseudocaule da bananeira (SILVA <i>et al.</i> , 2010). | 23 |
| Figura 18: pH _{zpc} do pseudocaules da bananeira <i>in natura</i> e tratado..... | 29 |
| Figura 19: Análises de F.T.I.R. para os pseudocaules <i>in natura</i> e tratado..... | 29 |
| Figura 20: Diferentes MEV do pseudocaule <i>in natura</i> . (a) MEV com magnitude de 202 vezes; (b) MEV com magnitude de 1000 vezes; (c) MEV com magnitude de 3000 vezes; (d) MEV com magnitude de 3006 vezes; (e) MEV com magnitude de 10000 vezes. | 32 |
| Figura 21: Diferentes MEV do pseudocaule tratado. (a) MEV com magnitude de 200 vezes; (b) MEV com magnitude de 1000 vezes; (c) MEV com magnitude de 3003 vezes; (d) MEV com magnitude de 3006 vezes; (e) MEV com magnitude de 17114 vezes..... | 33 |
| Figura 22: Isoterma de adsorção e dessorção do N ₂ com o pseudocaule <i>in natura</i> | 34 |
| Figura 23: Isoterma de adsorção e dessorção do N ₂ com o pseudocaule tratado. | 34 |
| Figura 24: Gráfico de Pareto obtido para as variáveis no emprego do pseudocaule <i>in natura</i> | 37 |
| Figura 25: Relação entre os valores observados e os preditos pela Equação 5 - Pseudocaule <i>in natura</i> | 38 |
| Figura 26: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2 ³ , na interação Massa (mg) x pH – Pseudocaule <i>in natura</i> | 39 |
| Figura 27: Estrutura dos blocos de construção das substâncias pécticas (ácido α-D-poligalacturônico) depositadas nas microfibrilas de celulose da parede celular (FERNANDES, 2006). | 40 |
| Figura 28: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2 ³ , na interação pH x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L ⁻¹) – Pseudocaule <i>in natura</i> | 41 |
| Figura 29: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2 ³ , na interação Massa (mg) x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L ⁻¹) – Pseudocaule <i>in natura</i> .. | 42 |
| Figura 30: Gráfico de Pareto para as variáveis no emprego do pseudocaule tratado. | 44 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 31: Relação entre os valores observados e os preditos pela Equação 6 – Pseudocaule tratado..... | 44 |
| Figura 32: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x pH. | 45 |
| Figura 33: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III) no experimento fatorial 2^3 , na interação pH x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L-1). | 46 |
| Figura 34: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L-1)..... | 47 |
| Figura 35: Isoterma de biossorção para o Cr(III) em solução aquosa, com o pseudocaule da bananeira tratado, pH=6,0, T=298 K. | 49 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 2.1 Objetivos Específicos | 2 |
| 3. JUSTIFICATIVA DO TEMA | 3 |
| 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 4.1 A Cultura da Banana..... | 4 |
| 4.2 A Adsorção..... | 4 |
| 4.2.1 Classificação de isotermas de adsorção..... | 6 |
| 4.3 A Biossorção e o Pseudocaule da Bananeira | 8 |
| 4.4 A Galvanoplastia | 13 |
| 4.5 O Cromo..... | 14 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 19 |
| 5.1 Materiais | 19 |
| 5.1.1 Equipamentos..... | 19 |
| 5.2 Metodologia | 19 |
| 5.2.1 Preparo da solução de cromo | 19 |
| 5.2.2 Preparo do pseudocaule | 19 |
| 5.2.3 Determinação do pH_{zpc} | 22 |
| 5.2.4 Planejamento experimental..... | 23 |
| 5.2.5 Análises | 25 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 28 |
| 6.1 Resultados Preliminares..... | 28 |
| 6.2 Caracterização do Biossorvente | 28 |
| 6.2.1 Determinação do pH_{zpc} | 28 |
| 6.2.2 F.T.I.R. | 29 |
| 6.2.3 Determinação das concentrações de nitrogênio, fósforo, potássio, hemicelulose, lignina e celulose | 30 |
| 6.2.4 Micrografia eletrônica de varredura (MEV)..... | 31 |
| 6.3 Determinação das melhores condições na remoção do Cr(III) em solução aquosa: Respostas do planejamento experimental..... | 35 |
| 6.3.1 Avaliação da retenção de Cr(III) nos filtros de papel | 35 |
| 6.3.2 Respostas do planejamento experimental com o emprego do pseudocaule <i>in natura</i> | 35 |
| 6.3.3 Respostas do planejamento experimental com o emprego do pseudocaule tratado | 42 |
| 6.3.4 Teste da ANOVA para definição do melhor biossorvente..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 6.4 Isotermas de Biossorção | 48 |
| 7. CONCLUSÕES | 50 |
| SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS..... | 52 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 53 |

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um grande crescimento industrial que trouxe como consequência um aumento no volume de resíduos gerados, os quais quando não corretamente dispostos ou tratados, ocasionam sérios problemas de contaminação ambiental.

Nesse contexto, a busca do equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e a preservação do meio ambiente, cobra da sociedade atitudes menos poluentes, onde a reciclagem e/ou reutilização de matérias-primas naturais se torna uma alternativa ao uso de compostos sintéticos utilizados para os mesmos fins, podendo citar como exemplo o emprego de materiais lignocelulósicos como biossorventes na remoção de metais presentes em efluentes contaminados.

Diversos estudos estão direcionados para o desenvolvimento de adsorventes alternativos ou biossorventes, que apresentem características como alta capacidade de remoção de contaminantes e alta disponibilidade a um custo relativamente baixo (SOUZA JUNIOR, 2012). Esses compostos naturais, além de estarem disponíveis na natureza, podem ser, muitas vezes, subprodutos de outras atividades e que, a depender do volume em que são gerados, acabam se tornando um grande problema após a produção. Um exemplo é o cultivo de alguns alimentos que geram resíduos que não possuem destinação final definida, como os pseudocaules oriundos do cultivo da banana.

A banana (*Musa sp.*) constitui o quarto alimento natural mais produzido no mundo, precedido pelo arroz, trigo e milho, sendo a fruta mais comercializada (CEPA, 2009). Diante do grande volume da produção dessa fruta, é primordial atentar-se ao reaproveitamento dos pseudocaules como alternativa ao não desperdício de matérias-primas, uma vez que a forma peculiar de cultivo implica na retirada desse a cada vez que um novo cacho de bananas é colhido.

O “falso caule” da bananeira consiste em um conjunto de folhas emaranhadas - o verdadeiro caule é subterrâneo e é denominado rizoma. Os pseudocaules possuem quase 70% de sua composição formada por lignina, celulose e hemicelulose, os quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonila, carboxila e hidroxila, capazes de realizar os diferentes mecanismos envolvidos na biossorção (BILBA *et al.*, 2007).

O pseudocaulo surge, então, como um possível biossorvente para remoção de metais como os encontrados em efluentes oriundos do processo de galvanoplastia, que consiste em uma técnica de recobrimento de superfícies a partir da eletrodeposição de uma fina camada metálica, gerando muitos resíduos, principalmente metais contaminantes.

Indústrias de processo galvânico figuram como uma das principais fontes emissoras de metais pesados como cobre, zinco, níquel, cádmio, chumbo e cromo, podendo esse último ser eliminado nas formas reduzida de Cr(III), de essencialidade biológica, atuando no metabolismo da glicose, do colesterol e dos ácidos graxos, ou na forma oxidada de Cr(VI), com elevada toxicidade que provoca pneumonia química, perfuração no septo nasal, câncer pulmonar e dermatites (MERTZ, 1969).

Devido à periculosidade decorrente dos contaminantes dos efluentes de indústrias galvânicas, tratar os rejeitos gerados contendo poluentes, dentre eles os compostos crômicos, é indispensável. Assim, o emprego de compostos vegetais que possuam características adsorptivas pronunciadas, como o pseudocaulo da bananeira, no tratamento desses efluentes, é de grande interesse.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a remoção de Cr(III), em solução aquosa, empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*), *in natura* e tratado termicamente, como bioissorvente.

2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar como bioissorvente as amostras do pseudocaule da bananeira *in natura* e do pseudocaule tratado termicamente, analisando as composições de suas estruturas e elementos químicos presentes, além de realizar análises de F.T.I.R. e micrografia eletrônica de varredura (MEV);
- determinar o ponto de carga neutra (pH_{zpc}) de ambos os pseudocaules;
- avaliar a eficiência da remoção de Cr(III), em função do pH do meio, da massa de pseudocaule adicionado e da concentração inicial de Cr(III), para cada uma das amostras de bioissorvente;
- realizar os experimentos seguindo a metodologia de “Planejamento Experimental” com o software Statistica®, determinando as melhores condições de remoção;
- construir isotermas de bioissorção nos pontos de ótimos, obtidos através do planejamento experimental;
- avaliar se as concentrações finais apresentam valores inferiores ao máximo permitido pela Resolução 357 do CONAMA.
- verificar a adequação do bioissorvente proposto no tratamento de efluentes industriais contendo Cr(III).

3. JUSTIFICATIVA DO TEMA

Diante da atual necessidade de recuperação e reutilização de matérias-primas, o uso do pseudocaule da bananeira destaca-se como possível adsorvente natural (biossorvente) na remoção de metais que contaminam o efluente do processo de galvanoplastia.

Há muitos trabalhos que avaliam a eficiência de biossorventes em geral, mas são muito escassos os estudos em relação ao emprego desse pseudocaule, tanto em áreas agrárias, quanto nas demais. O pseudocaule é desperdiçado no cultivo das bananas, pois assim que nasce um cacho dessa fruta, para que outro se origine, é necessário que o corte, acarretando em desperdício de um possível biossorvente, já que a maior parte desse não possui destinação final definida.

Dessa forma, avaliar a reutilização de uma matéria-prima natural com propriedades adsorptivas pronunciadas, obtida relativamente sem custo, se torna de grande interesse na remoção de metais pesados, como o Cr(III), presentes em efluentes industriais. Caso a remoção seja efetiva, o pseudocaule poderá, posteriormente, ter seu uso avaliado em indústrias, podendo reduzir os gastos das mesmas com adsorventes já empregados como o carvão ativado, que apresenta um custo maior.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A Cultura da Banana

A banana (*Musa sp.*) constitui o quarto alimento natural mais produzido no mundo, precedido pelo arroz, trigo e milho, sendo a fruta mais comercializada. Esse pseudofruto é originário do sudeste da Ásia, cultivada em todas as regiões quentes do planeta, é produzida durante quase todo o ano e é bastante apreciada por suas características organolépticas (CEPA, 2009).

O Equador se destaca como o maior exportador de bananas. Os Estados Unidos são os maiores importadores, adquirindo 24,2% do mercado, já o Brasil é o maior consumidor e a Índia, o maior produtor. Alguns aspectos contribuem para que essa continue sendo a fruta mais comercializada no mundo: a facilidade de propagação, o bom rendimento por hectare, o fato de ser uma cultura de ciclo curto, de produção contínua, de fácil manipulação quando verde, além de fácil armazenamento e maturação acelerada. (CEPA, 2009).

Nas últimas três décadas, a cultura dessa fruta tem apresentado um aumento significativo (172%) no volume produzido. De uma produção de 35 milhões de toneladas na safra 1979/80 passou para 95 milhões de toneladas por ano nas safras do final da década de 2000. Nesse primeiro período de estudo, o Brasil cultivava 353,6 mil hectares de banana - era a maior área cultivada, e era o primeiro produtor mundial de bananas com 4,52 milhões de toneladas. Porém, nos dados mais atuais, o Brasil é apenas o quinto maior produtor, com uma produção anual de 7,19 milhões de toneladas, sendo superado por Índia (26,21 milhões de toneladas), Filipinas (9,01 milhões de toneladas), China (8,20 milhões de toneladas) e Equador (7,30 milhões de toneladas) (NETO & GUIMARÃES, 2011).

As bananas formam-se em cachos na parte superior dos pseudocaulos que nascem de um verdadeiro caule subterrâneo (rizoma), chegando a ter uma longevidade de 15 anos ou mais. Depois da maturação e colheita do cacho, o pseudocaulo morre (ou é cortado), dando origem, posteriormente, a um novo pseudocaulo, e assim origina um novo "cachos" de pseudofrutos. Estes formam-se em conjuntos (*clusters*) com até cerca de vinte bananas (cada conjunto é uma "penca"). Os cachos de bananas, pendentes na extremidade do falso caule da bananeira, podem ter de 5 a 20 pencas e podem pesar de 30 a 50 kg. Os procedimentos pós-colheita da fruta ainda são inadequados, prevalecendo a comercialização de palmas ou pencas a granel, sem nenhum tratamento para destinação final dos pseudocaulos (SEAGRI, 2012).

Diante do grande volume de bananas produzidas, é primordial atentar-se ao reaproveitamento dos pseudocaulos como forma de alternativa ao não desperdício de matérias-primas. Os pseudocaulos possuem quase 70% de sua composição formada por lignina, celulose e hemicelulose, os quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonílicos, carboxílicos e hidroxílicos, capazes de realizarem adsorção (BILBA *et al.*, 2007).

4.2 A Adsorção

Sorventes (do latim *sorbere*) são materiais que têm a capacidade de se encharcar de líquido. Os mecanismos de sorção são absorção e adsorção, que podem atuar separadamente ou em conjunto. Absorventes são materiais em que o líquido penetra nos poros de sua estrutura. Já os adsorventes atraem o líquido para sua superfície, mas não permitem que penetrem no seu interior, caracterizando um fenômeno superficial (ANNUNCIADO, 2005).

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (CIOLA, 1981).

A adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido: seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada. Ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

De forma análoga, pode-se definir a adsorção como o acúmulo de uma substância em uma interface com a formação de um gradiente de concentração nas vizinhanças. É um fenômeno que ocorre em interfaces do tipo fluido-sólido e que consiste na retenção de moléculas do fluido na superfície sólida. O sólido capaz de adsorver é conhecido como adsorvente (substrato) e o componente do fluido capaz de ser adsorvido é o adsorvato. Se o fluido for multicomponente, alguns dos componentes podem ser adsorvidos mais intensamente do que outros, tornando o fenômeno interessante para separação e purificação (SHAW, 1992).

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade desse fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (adsorvato), da natureza e do estado de agregação do adsorvente, e do fluido em contato com o adsorvente (adsortivo) (BIAZON, 2008).

Adsorvatos com diâmetro molecular menor têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção ocorre de forma mais efetiva (VASQUES, 2008). O pH é fator de crucial importância no fenômeno adsortivo. A carga do adsorvente é afetada quando a solução se encontra em pH inferior ou superior ao ponto de carga neutra do mesmo. Este é denominado pH_{zpc} (pH “zero point charge”) e é definido como um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido não apresenta resultante de forças de atração, positivas e/ou negativas, em sua superfície.

Do ponto de vista de interação adsorvato/adsorvente, os fenômenos de adsorção podem ser classificados em químicos ou físicos (BIAZON, 2008).

O tipo de ligação que se forma a partir do tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção. Se a ligação é fraca, ao nível de forças de van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido), a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção. Na adsorção física podem se formar camadas moleculares sobrepostas (multimolecular), enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (RUTHVEN, 1984). A melhor forma para distinguir entre quimissorção e fisissorção é através da medida da entalpia de adsorção (ATKINS, 2003).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, esse deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição dos tamanhos dos poros, bem como da natureza da superfície sólida. Levando-se em conta a combinação dessas propriedades, a sílica, a alumina e as zeólitas destacam-se dentre os adsorventes (amorfo ou cristalinos) mais comumente empregados (BIAZON, 2008).

Segundo HENLEY & SEADER, 1998, dentre as características mais procuradas em um adsorvente, pode-se citar capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Para ser satisfatório em aplicações comerciais, um adsorvente deve ter:

1. alta seletividade para possibilitar uma boa separação;

2. grande área superficial; alta capacidade de adsorção;
3. cinética favorável e propriedade de transporte para rápida adsorção;
4. estabilidade térmica e química, incluindo solubilidade extremamente baixa em contato com o fluido, para preservar a quantidade de sorvente e as suas propriedades;
5. dureza e força mecânica para prevenir esmagamento e erosão;
6. nenhuma tendência para promover reações químicas indesejáveis;
7. custo relativamente baixo.

O carvão ativado destaca-se apresentando muitas dessas características, e devido a isso, figura como o adsorvente mais empregado em indústrias, na separação de misturas e purificação de líquidos. A alta capacidade de adsorção é particularmente determinada pela sua estrutura altamente porosa (CIOLA, 1981).

A adsorção de líquidos é bem menos compreendida que a adsorção de gases. A princípio, as equações de adsorção derivadas para gases poderão ser empregadas no estudo da adsorção de líquidos, exceto quando houver condensação nos poros ou nos capilares. Na prática, às vezes é necessário o ajuste empírico dos dados de equilíbrio para esse emprego (COUSON & RICHARDSON, 1991).

A adsorção em solução tem seus dados experimentais expressos usualmente em termos da isoterma aparente de adsorção, na qual se representa graficamente a quantidade de soluto adsorvida, numa dada temperatura, por unidade de massa de adsorvente (calculada através da diminuição ou aumento da concentração do sobrenadante), *versus* a concentração de equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

4.2.1 Classificação de isotermas de adsorção

A distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente. A informação daí retirada é importante na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorvativo (CIOLA, 1981).

Na adsorção podem estar envolvidos três fenômenos:

1. adsorção monomolecular;
2. adsorção multimolecular;
3. condensação em poros ou capilares.

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas, chamada de adsorção unimolecular ou monomolecular (monocamada), ou também pode ocorrer em diversas camadas, isto é, adsorção multimolecular. Na adsorção em monocamada, todas as moléculas estão em contato com a superfície do adsorvente, enquanto na adsorção multimolecular nem todas as moléculas adsorvidas estão em contato direto com a camada superficial do adsorvente (CIOLA, 1981). Segundo RUTHVEN, 1984, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. Na Figura 1 encontram-se representados esses fenômenos.



Figura 1: Fenômenos durante o processo de adsorção (adaptado de FREITAS *et al.*, 2008).

Frequentemente há uma superposição desses fenômenos, o que pode complicar a interpretação dos estudos de adsorção. Brunauer, em 1938, classificou as isotermas de adsorção em cinco tipos característicos:

1. isoterma tipo I (por exemplo, amônia sobre carvão a 273K): mostram um rápido aumento da quantidade de gás adsorvida à medida que aumenta a pressão, até um valor limite. Essa isoterma é conhecida como isoterma do tipo de Langmuir, e é obtida quando a adsorção é apenas monomolecular. Isotermas de adsorção química se aproximam desse comportamento. Isotermas do tipo I também foram encontradas para adsorção física sobre sólidos com estrutura de poros finíssimos;
2. isoterma do tipo II (por exemplo, nitrogênio em sílica-gel a 77K): são bastante frequentes e representam adsorção física multimolecular em sólidos não-porosos;
3. isoterma tipo III (por exemplo, bromo sobre sílica-gel a 352K) e tipo V (por exemplo, vapor de água sobre o carvão a 373K) não mostram uma adsorção inicial rápida de gás, e ocorrem quando as forças de adsorção da primeira camada monomolecular são relativamente pequenas. Essas isotermas são raras;
4. isoterma tipo IV (por exemplo, benzeno sobre gel de óxido férrico a 320K): apresentam um nivelamento perto da pressão de vapor de saturação; considera-se que elas refletem condensação capilar em sólidos porosos (SHAW, 1992).

Na Figura 2 são visualizados os cinco modelos de isotermas classificados. Muitas isotermas de adsorção constituem casos intermediários entre dois ou mais tipos descritos (SHAW, 1992).

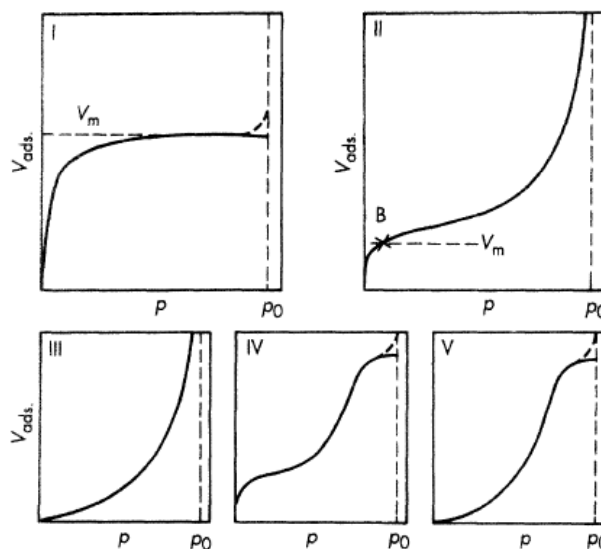


Figura 2: Isotermas do tipo I ao tipo V, n versus P/P_0 (SHAW, 1992).

Posteriormente, uma sexta isoterma foi descoberta e classificada, onde essa é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Para o estudo da interface sólido-líquido, tem-se:

$$q = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) \times V \quad (\text{Equação 1}),$$

em que:

q = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg/g);

C_0 = concentração inicial da solução (mg.L⁻¹);

C_e = concentração da solução no equilíbrio (mg.L⁻¹);

V = volume da solução (L);

M = massa do adsorvente (g).

As equações de Langmuir e Freundlich são as mais usadas para descrever o equilíbrio de adsorção. A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica que relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (ATKINS, 2003; SHAW, 1992; RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada (ATKINS, 2003). As expressões matemáticas das Equações 2 e 3 expressam as equações de Langmuir e Freundlich linearizadas (COELHO *et al.*, 2006):

$$\text{Langmuir: } \frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \left(\left(\frac{1}{b \times K_f} \right) \times \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{K_f} \quad (\text{Equação 2}),$$

$$\text{Freundlich: } \log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + n \log C_e \quad (\text{Equação 3}),$$

em que,

M = massa de adsorvente (g);

X = massa de soluto que foi adsorvida (mg);

C_e = concentração da solução com o contaminante no equilíbrio (mg.L⁻¹);

K_f e b = são os coeficientes de Langmuir relacionando a capacidade de adsorção e a energia de adsorção, respectivamente;

K e n = coeficientes de Freundlich relacionados com a capacidade de adsorção e intensidade de adsorção do adsorvente, respectivamente.

4.3 A Biossorção e o Pseudocaule da Bananeira

O processo de biossorção consiste na ligação de uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos, por exemplo) à uma fase sólida - biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados), consistindo de vários mecanismos que diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da

biomassa e seu processamento, enquadrando-se no âmbito das tecnologias limpas (PIETROBELLI, 2007).

Segundo VOLESKY, 1990, dentre os principais mecanismos envolvidos na biossorção, estão:

1. adsorção (sorção através da superfície do tecido orgânico);
2. complexação (formação de um complexo a partir da associação de duas espécies);
3. coordenação (ligação de um átomo central de um complexo com outros átomos por ligação covalente);
4. quelação (complexos formados por um composto orgânico unido ao metal por pelo menos dois sítios);
5. troca iônica (intercâmbio de íons formando espécies moleculares);
6. precipitação inorgânica (alteração no meio aquoso levando a uma precipitação do adsorvato).

Devido à complexidade dos biomateriais usados é possível que na interação físico-química entre metal e grupos funcionais da parede celular, pelo menos alguns dos mecanismos atuem simultaneamente, variando as intensidades dependendo do biossorvente e da solução (VOLESKY, 2001). FOUREST & VOLESKY, 1996, relataram em seus trabalhos que o principal mecanismo do processo de sorção através da biomassa composta por algas marinhas é a troca iônica.

Quando o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado por simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado uma troca iônica. Este é um processo no qual, íons de mesma carga são trocados entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve conter seus próprios íons para que a troca processe com rapidez e, na extensão suficiente para ter interesse prático, o sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da solução possam mover-se para dentro e para fora da estrutura. Os trocadores de íons têm uma natureza complexa e são, na realidade, polímeros naturais, como a celulose (PIETROBELLI, 2007).

O processo de biossorção é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre o biossorvente (concentração de equilíbrio ou final), promovida pela saturação do adsorvato sobre a biomassa (VOLESKY, 1990).

Diversas indústrias e culturas de cultivo geram biomassas residuais, isto é, resíduos orgânicos não aproveitados nos processos, como exemplos o bagaço de cana, cascas de banana e coco verde, pó de serragem dentre tantos outros tipos, possuindo características para serem empregados como adsorventes naturais.

SHARMAD & FOUREST, 1995, avaliaram a influência do pH e da temperatura da remoção de cromo hexavalente por biossorção com turfa, em batelada. Observou-se que a remoção foi altamente dependente do pH, onde em determinada faixa, o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), que possui pouca afinidade com o biossorvente empregado, provocando diminuição da capacidade de remoção.

MONTANHER, 2009, avaliou o emprego do bagaço da laranja para remoção de íons metálicos de chumbo, cobre, zinco e níquel. O processo de biossorção demonstrou-se altamente dependente do pH. Nos maiores valores de pH avaliados, a remoção foi mais efetiva.

ALFAYA, 2002, estudou o poder biossorvente das cascas de banana para a remoção de cobre, zinco, cádmio e chumbo. O processo demonstrou-se dependente do pH. Os resultados sugeriram que o tamanho do raio dos íons é um fator determinante no processo de

adsorção. O estudo das isotermas indicou que o processo de adsorção dos metais seguiu o modelo de Langmuir.

VOLESKY & PRASETYO, 1994, estudaram a remoção de cádmio, por biossorção, em colunas contendo três diferentes espécies de algas marinhas marrons e obtiveram uma remoção de 99,9% do metal. Os ensaios foram realizados em uma coluna de leito fixo, analisando parâmetros como pH, o fluxo da solução metálica e altura do leito de biomassa.

RAPOPORT & MUTER, 1995, avaliaram a biossorção de Cr(VI) em diferentes espécies de leveduras e observaram que a concentração inicial do metal é fator determinante na cinética de adsorção. Avaliaram também a influência da temperatura na cinética, e observou que a 45°C, ocorreu o melhor valor de remoção.

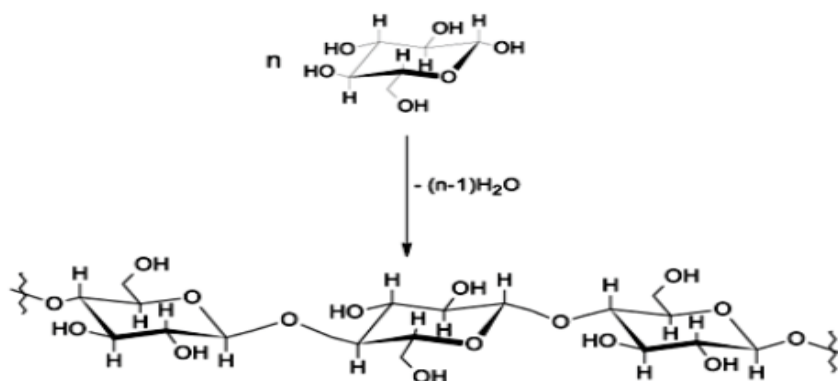
Há outros trabalhos que estudaram o emprego de biossorbentes para remoção de compostos não-metálicos. CHAVES *et al.*, 2008, avaliaram o poder de biossorção da quitosana na remoção de corantes de indústrias têxteis. ROMANIELO *et al.*, 2009, avaliaram o emprego do bagaço de cana na adsorção de proteína e lactose do leite. SCHULTZ *et al.*, 2009, estudaram o emprego da casca de arroz na remoção de corante têxtil vermelho Remazol 5R. CRINI, 2005, avaliou o emprego de polissacarídeos para tratamento de efluentes industriais. Todos obtiveram resultados satisfatórios para o processo biossorbivo.

Neste presente estudo, pretende-se avaliar a remoção do Cr(III), em diferentes condições, empregando uma matéria-prima natural, rica em celulose, hemicelulose e lignina: o pseudocaule da bananeira.

Segundo BILBA *et al.*, 2007, o pseudocaule da bananeira é composto por:

- celulose ($31,27 \pm 3,61$ %);
- hemicelulose ($14,98 \pm 2,03$ %);
- lignina ($15,07 \pm 0,66$ %);
- extrativos ($4,46 \pm 0,11$ %);
- água ($9,74 \pm 1,42$ %);
- cinzas ($8,65 \pm 0,10$ %).

A celulose é um polissacarídeo constituído por unidades monoméricas de β -D-glicose, é um dos principais constituintes da parede celular vegetal. Na Figura 3 é apresentada a formação da molécula de celulose via eliminação de água. As ligações de hidrogênio inter e intramolecular são responsáveis pela manutenção das redes cristalinas e tornam a celulose altamente resistente a tratamentos químicos e biológicos (GAMBARATO, 2010).



n = unidade repetida de glicose

Figura 3: Formação da cadeia de celulose pela união de unidade β -D-glicose (MORAIS *et al.*, 2005).

Além da celulose, a hemicelulose, lignina, pectina e proteínas formam a parede celular das plantas. As hemiceluloses são polissacarídeos de cadeia linear e ramificada. Elas são amorfas e possuem peso molecular relativamente baixo (MARTINS, 2005). A estrutura molecular desse polissacarídeo está representada na Figura 4.

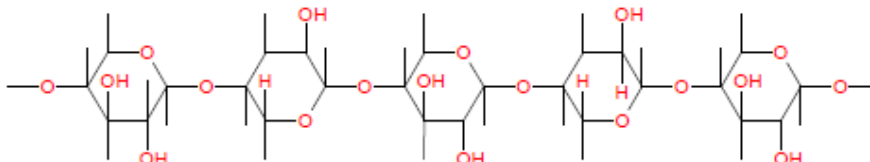


Figura 4: Estrutura molecular da hemicelulose (ALVES, 2011).

A cadeia principal de uma molécula de hemicelulose pode consistir de uma só unidade (homopolímero), como a xilana, ou de duas ou mais unidades (heteropolímero), como a glucomana, unidas entre si por ligações de hidrogênio (MARTINS, 2005).

Os açúcares que formam as estruturas das hemiceluloses incluem pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxiexoses. As estruturas moleculares de alguns desses açúcares são visualizados na Figura 5.

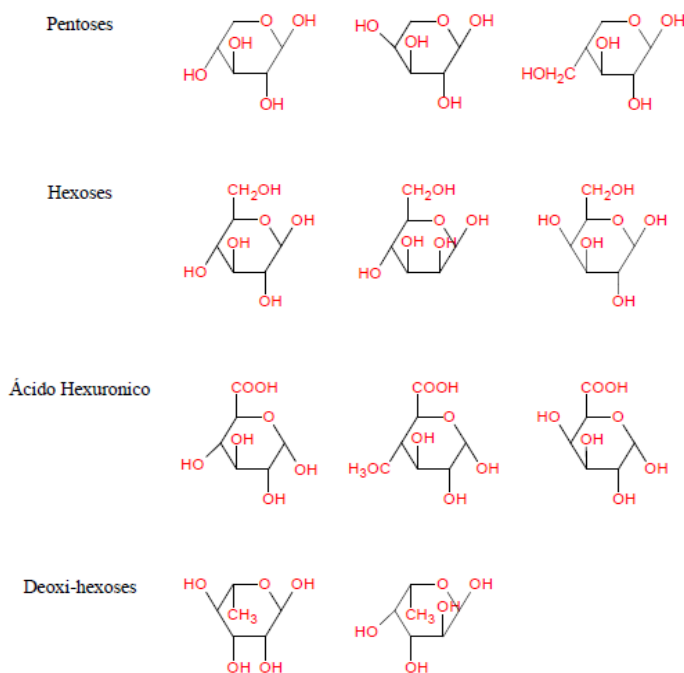


Figura 5: Representações de unidades de polissacarídeos presentes na hemicelulose (ALVES, 2011).

Juntamente com a celulose e a hemicelulose, a lignina é um dos principais constituintes da planta, sendo responsável pela sua resistência. Ocorre na parede celular de plantas superiores em diferentes composições. É um biopolímero aromático amorfo, tridimensional, formado via polimerização oxidativa (MESCHEDÉ *et al.*, 2010).

A lignina é uma molécula fenólica altamente complexa que só é menos abundante em plantas que a celulose. A estrutura da lignina ainda não é completamente conhecida, mas sua presença é fundamental para a rigidez das células e tecidos, e está representada na Figura 6.

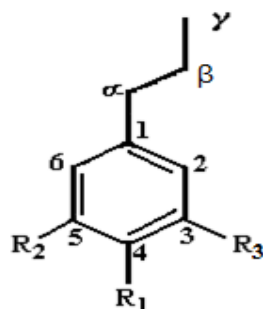
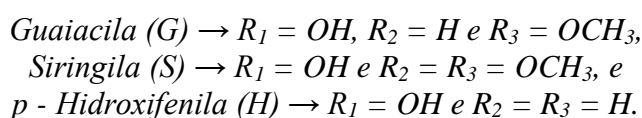


Figura 6: Representação estrutural da lignina (SALIBA *et al.*, 2001).

Segundo SALIBA *et al.*, 2001, o anel aromático é denominado, de acordo com seus substituintes, como:



Além da celulose, hemicelulose e lignina, estão presentes nos organismos vegetais os extrativos e as cinzas. Os extrativos, considerados constituintes secundários, são compostos químicos que não fazem parte da estrutura da parede celular. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes principalmente na casca. De baixa massa molecular e somando pequenas quantidades, eles englobam óleos essenciais, resinas, taninos, graxas e pigmentos (MORAIS *et al.*, 2005).

A celulose distingue-se analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos (MORAIS *et al.*, 2005).

A celulose, a hemicelulose e a lignina conferem estruturas fibrosas aos vegetais. Elas são avaliadas em diversos estudos por apresentarem grupos funcionais com propriedades para atuarem nos mecanismos presentes na biossorção. Na Figura 7 está apresentada uma micrografia de um pseudocaule (MEV), onde é possível a visualização da sua estrutura fibrosa.

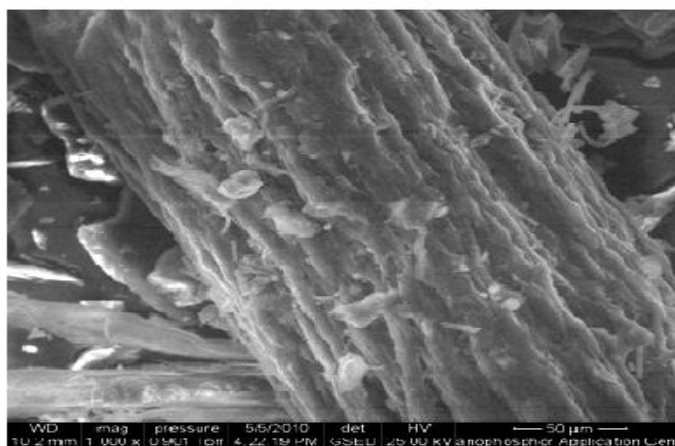


Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura do pseudocaule da bananeira (CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011).

SILVA *et al.*, 2010, avaliaram o uso do pseudocaule da bananeira como adsorvente natural no efluente contaminado com corante têxtil Azul de Remazol R (aniônico) de soluções aquosas. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, atingindo valores de remoção de 50%, onde a influência do pH foi verificada. O pseudocaule empregado foi *in natura*, sem nenhum tratamento térmico ou químico.

CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011, avaliaram o uso do pseudocaule no tratamento de efluente contendo o corante Verde de Malaquita. O preparo do pseudocaule incluiu colocá-lo em água em ponto de ebulição por 45 minutos, onde a água aquecida conferiria maior relaxamento das cadeias vegetais, devido a solubilização da lignina (que confere adesividade entre as fibras), aumentando a área de contato entre adsorvato e adsorvente, além do fato de que a água aquecida eliminaria óleos e gorduras que recobriam a superfície do pseudocaule. 80% do corante foram removidos. O pH apresentou-se significativo, bem como a concentração do corante na solução e a massa de biossorvente acrescida.

SATHASIVAM & HARIS, 2010, avaliaram o uso do pseudocaule na remoção de Cu(II), Cd(II), Fe(II) e Zn(II), se mostrando muito eficiente, alcançando valores de remoção de até 90%. No preparo do biossorvente, uma parte recebeu tratamento térmico mantendo-se em água em ponto de ebulição, por 60 minutos, e outra parte da amostra do biossorvente foi tratada quimicamente. Os valores de remoção não apresentaram diferenças significativas. Embora tenha sido avaliada a remoção de metais neste trabalho, apenas foi estudado o emprego do pseudocaule para a remoção de metais com valência (+2).

4.4 A Galvanoplastia

A galvanoplastia é uma técnica de recobrimento de superfícies através da deposição de uma fina camada metálica, que tem como objetivo prevenir a corrosão, aumentar a dureza e a condutividade, além de tornar os produtos com aparência mais atraente (CHEPCANOFF, 2001). O processo industrial pode ser dividido em duas etapas:

- limpeza da peça (desengraxamento e decapagem), para eliminar óleos e graxas de sua superfície e remover a camada oxidada. Matérias-primas passíveis de serem usadas: solventes orgânicos, sais e detergentes, soluções alcalinas, solventes e umectantes, eletrólitos, ácidos (sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico e fosfórico) e álcalis (hidróxido de sódio);
- aplicação da camada metálica propriamente dita, com diferentes metais para diferentes propósitos:
 - cromo - dureza, resistência ao desgaste e embelezamento da peça; obtido a partir de ácido sulfúrico e anidrido do ácido crômico;
 - níquel - proteção da peça e proporcionar uma base para a cromação; obtido a partir de sulfato de níquel, cloreto de níquel, sulfamato de níquel e sais de amônio;
 - zinco - resistência à corrosão e embelezamento da peça; obtido a partir de sulfato de zinco, cloreto de zinco, sulfato alcalino, ácido bórico, sais de alumínio, cloretos de zinco, sódio e alumínio, óxidos ou cianetos de sódio e hidróxido de sódio;
 - cádmio - resistência à corrosão e embelezamento da peça; obtido a partir de óxido ou cianeto de cádmio em cianeto de sódio;
 - cobre - embelezamento da peça; obtido a partir de sulfato de cobre, ácido sulfúrico, tiouréia e umectantes, flúorborato de cobre, ácido bórico, cianeto de sódio, cianeto de cobre, bissulfito de sódio, carbonato de sódio e tartarato de sódio e potássio.

Como há muitos metais envolvidos no processo, a galvanização gera graves problemas de poluição, contaminando principalmente os ecossistemas aquáticos por seus despejos conterem metais pesados e grande quantidade de materiais dissolvidos, ocasionando turbidez e elevado grau de contaminação.

Por definição, metal pesado é todo elemento químico que apresente peso específico superior a 5 g.cm^{-3} e número atômico maior que 20. De uma forma geral, os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg). Os metais podem estar presentes como íons-livres ou complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas. Eles não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando várias doenças. Além disso, são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais (PIETROBELLI, 2007).

Dentre os principais elementos que compõem o efluente do processo em questão estão: Cr(VI), Cr(III), Fe(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) e CN^{-1} . De acordo com PONTE, 2012, pode-se segregar os efluentes da tipologia galvânica nas seguintes classes:

- efluentes crômicos - resultantes dos banhos de cromo em geral, abrillantadores e passivadores e suas águas de lavagem;
- efluentes cianídricos - oriundos dos banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem;
- efluentes gerais ácidos - oriundos das soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem;
- efluentes gerais alcalinos - proveniente dos desengraxantes químicos por imersão e eletrolíticos e suas águas de lavagem;
- efluentes quelatizados e óleos - estes deverão ser avaliados, verificar as suas quantidades de descartes, e assim definir se há necessidade de separá-los dos efluentes gerais. Em geral, as quantidades destes tipos de efluentes são pequenas e seus descartes poderão ser programados e controlados sem maiores problemas.

4.5 O Cromo

O cromo é um metal de transição, com número atômico 24 e massa atômica 52 u. Não ocorre livre na natureza, mas na forma de seus compostos como óxidos e anidridos, podendo ser tóxico para o ser humano a depender da sua forma de oxidação. O Cr(III) é natural no meio ambiente, o Cr(VI) e Cr(0) geralmente são gerados por processos industriais, principalmente, na fabricação de ligas metálicas (SILVA, 2001).

Desde sua descoberta, o cromo é usado em laboratórios químicos, tratamento de couro, indústrias de acabamento de metais e de pigmentos. O cromo metálico é estável sob condições normais, insolúvel em água, altamente resistente ao calor, à corrosão (forte agente redutor) e à abrasão, tornando-se um componente essencial em diversos materiais industriais (aço inoxidável, super ligas, ligas de alumínio, filme fino), nos mais variados segmentos da indústria (produção de disco rígido para computadores, circuitos integrados, telas de cristal líquido, dentre outros).

O uso de sais de cromo na eletrodeposição tem enorme importância. A eletrodeposição nas peças pode ser feita com sais de Cr(III) ou Cr(VI), neste caso usando-se soluções de cromatos. As peças geralmente são de aço, ou então ferro recoberto por zinco ou cobre, sobre as quais se deposita então uma camada de cromo metálico. Esta modalidade é a preferida ainda hoje, apesar de os comprometimentos do Cr(VI) com relação à saúde pública (CHEPCANOFF, 2001).

Um exemplo recente é no uso de bafômetros portáteis e descartáveis, que consistem em pequenos tubos contendo uma mistura de solução aquosa de dicromato de potássio e sílica, umedecida com ácido sulfúrico. A detecção de etanol é visual, pois a reação que ocorre é a oxidação de álcool a aldeído e a redução do dicromato a Cr(III), ou mesmo a Cr(II). A coloração inicial é amarelo-alaranjada, devido ao dicromato, e a final é verde-azulada, visto o Cr(III) possuir coloração verde, e o Cr(II) azul (CHEPCANOFF, 2001).

A presença de Cr(III) na dieta de animais e humanos é importante, pois está relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Contudo, o Cr(VI) é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (MATOS *et al.*, 2008). CHEPCANOFF (2001), relata os principais empregos do cromo na indústria como:

- óxido de Cr(III) (Cr_2O_3) - em galvanoplastia e na produção de fitas magnéticas;
- cromato de chumbo (PbCrO_4), cromato de potássio (K_2CrO_4), cromato de zinco (ZnCrO_4) - Empregados como pigmentos;
- cromato de potássio (K_2CrO_4) - na produção de pigmentos, em processos fotomecânicos e na preservação de madeira;
- cromato de sódio (Na_2CrO_4) - na produção de pigmentos, de ácido crômico, na preservação de madeira e no curtimento de couros;
- cromato de cálcio (CaCrO_4) - como inibidor de corrosão e como pigmento.

O cromo trivalente forma muitos complexos com um grande número de ligantes inorgânicos e orgânicos. O Cr(III) não complexado é solúvel em meio ácido, precipita na forma de hidróxido em soluções alcalinas e, por ser lenta, a sua cinética de troca de ligação é parcialmente inerte ao meio ambiente e de baixa toxicidade para o sistema biológico (PANTSAR-KALLIO & MANNINEN, 1996).

Efluentes contendo tanto o Cr(VI) quanto o Cr(III) devem ser tratados, pois em concentrações maiores que as permitidas são contaminantes, devendo-se respeitar os limites para emissão legal do efluente. Na Tabela 1 estão apresentados os limites máximos de emissão de Cr(III), Cr(VI) e Cromo total, com base na Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)/ Águas doces, salobras e salinas (BRASIL, 2005) e Norma ABNT-NBR 10004/ Resíduos Sólidos (BRASIL, 2004).

Tabela 1: Limites máximos permitidos pela Norma ABNT-NBR 10004/ Resíduos Sólidos (BRASIL, 2004) e Resolução 357 do CONAMA/ Águas doces, salobras e salinas (BRASIL, 2005) para despejos de Cr(III), Cr(VI) e Cromo total.

| Legislação | Meio | Limites |
|--|----------------------------|-----------------------------------|
| Norma ABNT-NBR 10004/ Resíduos Sólidos | Sólido (extrato lixiviado) | 5 mg.L ⁻¹ (Cr Total) |
| | Solo | 100 mg.kg ⁻¹ (Cr(VI)) |
| Resolução 357 do CONAMA | Água | 0,50 mg.L ⁻¹ (Cr(III)) |
| | | 0,05 mg.L ⁻¹ (Cr(VI)) |

De acordo com a Tabela 1, a concentração de Cr(VI) permitida é dez vezes menor que o Cr(III), principalmente devido à toxicidade do primeiro.

Como na grande maioria das reações, o pH afeta a distribuição do cromo nas frações dissolvida e particulada de Cr(III), como mostra a Figura 8.

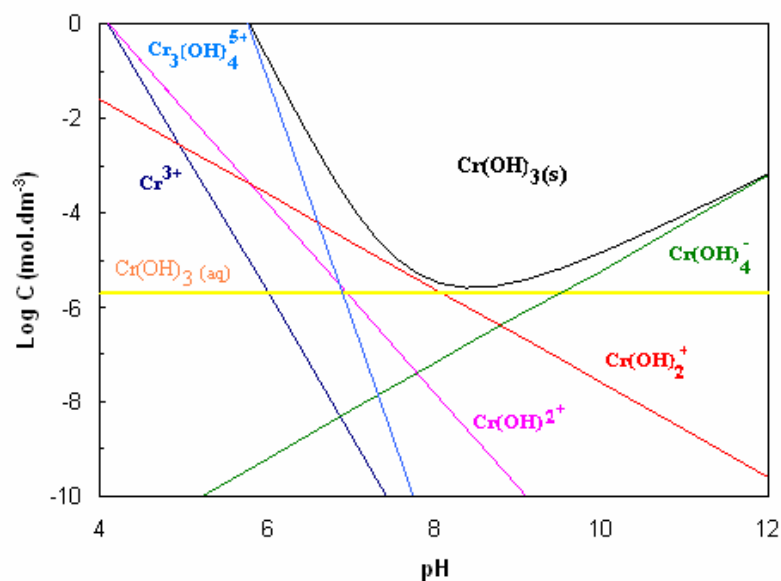


Figura 8: Diagrama de especiação do íon Cr(III), a 298 K. (STUMM & MORGAN, 1996 *apud* MAXWELL, 2012).

Na oxidação do cromo, o oxigênio dissolvido oxida o Cr(III) em Cr(VI). Porém, como a taxa de oxidação à temperatura ambiente é muito baixa, o cromo trivalente pode participar de outros processos como a precipitação. A redução do cromo pode ocorrer por meio da decomposição da matéria orgânica e redução de sulfatos dissolvidos presentes no meio aquático, sendo o par Fe^{+2}/Fe^{+3} geralmente o maior responsável por esta redução, há indústrias que empregam ácido ascórbico para isso. Em rios poluídos, a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr(VI) para Cr(III) é favorecida (BARROS *et al.*, 2001).

Segundo CARRARA, 1997, o fator mais importante do sistema de tratamento de efluentes é o controle do pH, pois este influencia todas as operações unitárias, independente de apresentarem processos químicos, físicos ou físico-químicos. Portanto, para a operação do sistema de tratamento é vital o controle seguro e preciso do pH.

O método mais convencional de remoção de metais pesados em efluentes industriais é precipitação como hidróxidos sob condições adequadas de pH. No caso específico de Cr(VI), é necessária uma redução química prévia a Cr(III) usando metabissulfito de sódio, dióxido de enxofre, sulfato de ferro(II) ou outro agente redutor. Recomenda-se que a redução do Cr(VI) a Cr(III) seja feita em meio levemente ácido, a pH em torno de 2 para posterior precipitação com o hidróxido em uma faixa de pH de 8 a 9 (CHEPCANOFF, 2001). No entanto, este método de precipitação química muitas vezes não consegue atingir a concentração padrão de efluente (BARROS *et al.*, 2001), sendo necessários tratamentos como a adsorção em baixas concentrações, como etapa de polimento.

Uma das alternativas estudadas na atualidade para a remoção de metais pesados é a de biossorção, que faz uso de material de origem biológica como adsorvente, tais como, bactérias, fungos, algas e resíduos lignocelulósicos, na remoção passiva de íons metálicos (VOLESKY, 1990).

SANTOS, 2008, investigou a utilização do adsorvente natural escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*, na remoção de metais pesados do processo de galvanoplastia. O biossorvente estudado mostrou-se eficiente na remoção de cromo hexavalente, cromo trivalente e ferro total nas soluções sintéticas e no efluente real, removendo 99% do cromo hexavalente do efluente real, em uma hora de contato com o biossorvente.

SILVA, 2001, avaliou a remoção dos íons Cr(III) e Cu(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*, onde a remoção de cromo foi mais efetiva que a do cobre, sendo superior a 40%.

OLIVEIRA, 2011, avaliou a remoção de Cr(VI) com a casca de jabuticaba, realizando os experimentos guiados por um Planejamento Experimental. As condições experimentais de adsorção para o íon Cr(VI), foram determinadas por meio de planejamento fatorial 2^3 , em regime batelada, variando tempo, em diferentes valores de pH e diferentes massas de biossorvente, obtendo uma eficiência máxima de remoção de 86,24%. O planejamento adotado não empregou axiais, linearizando a equação gerada. As superfícies para otimização são mostradas nas Figuras 9 e 10.

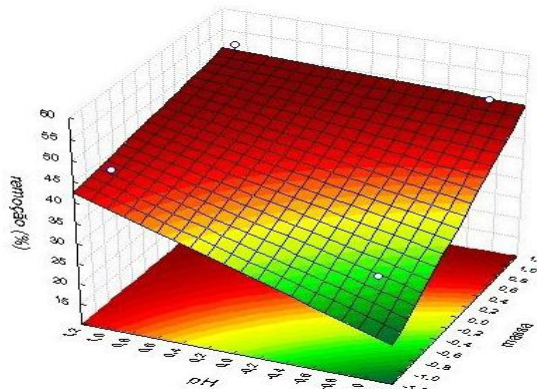


Figura 9: Superfície de resposta para a remoção de Cr(VI), no experimento fatorial 2^3 , na interação pH x Massa (g) (OLIVEIRA, 2011).

Verifica-se na Figura 9 que a quantidade de massa de biossorvente utilizada no experimento foi variável significativa, pois conforme houve aumento de massa do adsorvente, verificou-se um aumento na quantidade de íons removidos. O valor do pH dentro da faixa estudada (entre 5 e 6) não influenciou significativamente na quantidade de íons removidos da solução. Isso mostra que quanto mais biomassa contiver na solução, maiores as quantidades de íons removidos, sendo independente nessa faixa de pH.

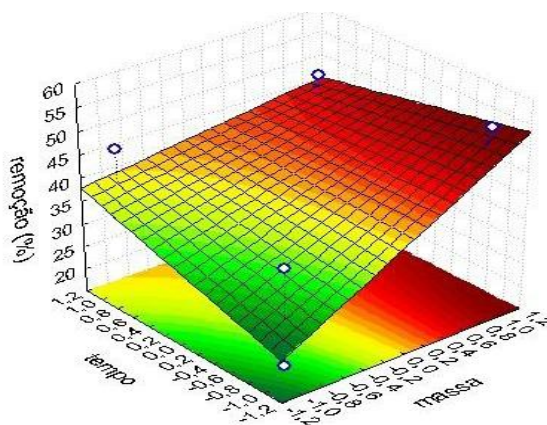


Figura 10: Superfície de resposta para a remoção de Cr(VI), no planejamento fatorial 2^3 , na interação Tempo (min) x Massa (g) (OLIVEIRA, 2011).

Observa-se na Figura 10 que houve uma maior remoção dos íons Cr(VI) quando empregou-se uma elevada quantidade de biomassa. Nota-se ainda que essa elevada remoção ocorre em um tempo reduzido. Dessa forma, verifica-se que a quantidade de massa do

biossorvente é o fator que mais influencia na remoção dos íons Cr(VI) da solução e o tempo, assim como o pH, é um fator que não influenciou significativamente nesse estudo.

A visualização dos fatores significativos para o experimento também pode ser determinada através do gráfico de Pareto (Figura 11), onde são apresentados os valores absolutos do efeito de cada variável.

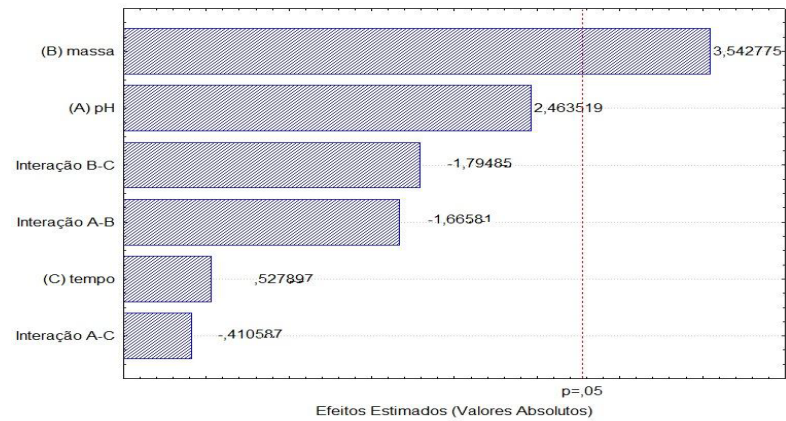


Figura 11: Gráfico de Pareto para o processo de biossorção do Cr(VI) utilizando cascas de jabuticaba (OLIVEIRA, 2011).

Como visualizado na Figura 11, apenas a massa de biossorvente (sem interação com nenhuma outra variável) foi significativa.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios foram realizados em escala de bancada e os materiais e equipamentos usados nos experimentos foram:

5.1 Materiais

- Pseudocaule de bananeira da espécie *Musa paradisiaca*, proveniente do sítio Nossa Senhora da Esperança, município de Engenheiro Paulo de Frontin, RJ;
- Ácido clorídrico P.A. - Vetec Química;
- Cloreto de potássio P.A. - Vetec Química;
- Hidróxido de sódio P.A. - Vetec Química;
- Nitrato de Cr(III) P. A. - Vetec Química;
- Filtro de papel quantitativo 12,5 cm ϕ , poro 8 μm - Vetec Química;
- Água destilada.

5.1.1 Equipamentos

- Agitador mecânico FISATOM, modelo 752;
- Balança METTLER AE 50, sensibilidade de 0,0001 g;
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (F.T.I.R.) THERMO NICOLET, modelo 6700 FT-IR;
- Estufa de secagem Q317M QUIMIS;
- Medidor de Área Superficial (ASAP), MICROMERITICS, modelo ASAP 2020;
- Microscópio eletrônico de varredura 6460LV JEOL.;
- Moinho de facas WILLEY CE-430 Marca: CIENLAB;
- Mufla CRAFT, com controlador de temperatura de 250°C a 1000°C;
- pHmetro HANNA, modelo HI8514;
- *Shaker* RETSCH AS400;

5.2 Metodologia

Nesta seção, são descritos os preparos das soluções de Cr(III) e da biomassa, bem como as metodologias de análises empregadas para caracterização dos biossorventes e realização dos experimentos.

5.2.1 Preparo da solução de cromo

Foram preparadas soluções a partir do nitrato de Cr(III) e água destilada, nas concentrações de 0,5 a 100 mg.L^{-1} . A menor concentração foi baseada no limite máximo permitido para Cr(III), de acordo com a Resolução 357 do CONAMA. O valor máximo foi determinado em 100 mg.L^{-1} , com base nos trabalhos de COSTA *et al.*, 2000, e SATHASIVAM & HARIS, 2010.

5.2.2 Preparo do pseudocaule

Segundo SATHASIVAM & HARIS, 2010, bem como CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011, para o estudo da capacidade de adsorção do pseudocaule, deve-se, inicialmente cortá-lo em seções de espessura de 2 cm, como apresentado na Figura 12, e em seguida cortá-lo em cubos, como visualizado na Figura 13.



Figura 12: Pseudocaule cortado em seções de largura de aproximadamente 2 cm.



Figura 13: Cubos cortados para serem imersos em água em ebulição por uma hora.

SILVA *et al.*, 2010, avaliaram o uso do pseudocaule *in natura* na remoção de ânions. CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011, e SATHASIVAM & HARIS, 2010, avaliaram o pseudocaule após esse ser mantido em imersão em água em ponto de ebulição, por 45 e 60 minutos, respectivamente. O contato com a água aquecida ocorreu principalmente para que as cadeias vegetais ficassem menos organizadas permitindo uma maior área superficial e para que óleos e possíveis compostos que estivessem recobrando a superfície fossem removidos, deixando-a apta para maior interação entre adsorvato e biomassa.

Devido à escassez de referências na literatura, é um grande propósito desse trabalho caracterizar os pseudocaulos *in natura* e tratado, bem como avaliar se há diferença entre as quantidades de metais removidos com o emprego desses. Para a caracterização, as quantidades de nitrogênio, potássio, fósforo, lignina, celulose e hemicelulose foram determinadas; análises de espectrofotometria (F.T.I.R.) e microscopia de varredura eletrônica (MEV) também foram realizadas para ambas as amostras.

Alguns autores recomendam o pré-tratamento químico e térmico da biomassa para prevenir a lixiviação de compostos orgânicos da estrutura do biossorbente, e aumentar a sua estabilidade mecânica (MATHEICKAL *et al.*, 1999). Para BRADY e TOBIN, 1994, os pré-tratamentos afetam claramente a integridade das biomassas de diferentes maneiras, resultando em diferentes características dos mesmos.

SATHASIVAM & HARIS, 2010, avaliaram os resultados obtidos para a remoção de Cd(II), Cu(II), Fe(II) e Zn(II) com o pseudocaule da bananeira preparado termicamente, onde esse foi mantido em água em ponto de ebulição por sessenta minutos, e o pseudocaule tratado quimicamente com hidróxido de sódio, ácido acético glacial, anidrido acético, ácido sulfúrico, formaldeído, peróxido de benzoíla e ácido esteárico, e concluiu que não houve significativa diferença na quantidade de metais removidos, alcançando teores de remoção superiores a 90% dos mesmos. Dessa forma, as etapas de tratamento químico foram descartadas para o presente trabalho.

O pseudocaule *in natura* foi cortado e colocado em uma estufa a 70°C, por 24 horas (até obterem peso constante). Para o preparo do pseudocaule tratado, este foi cortado em cubos e colocado em água em ebulição, durante uma hora. Em seguida, a amostra foi deixada em uma estufa, e da mesma forma como a amostra *in natura*, até que atingisse peso constante.

Testou-se o tempo em que a umidade estaria completamente removida das fibras tratadas, e observou-se que as deixando em uma estufa a 70°C, por 24 horas, ainda restaria umidade. O mesmo procedimento foi repetido para 36, 48 e 72 horas. Observou-se que o melhor resultado foi obtido para 48 horas. As amostras dos pseudocaules secos estão apresentadas nas Figuras 14 e 15.



Figura 14: Fibras *in natura*, após 24 horas em estufa a 70°C.



Figura 15: Fibras que foram tratadas, secas após 48 horas em estufa a 70°C.

Após a secagem, as fibras foram trituradas em um moinho de facas, no Laboratório de Práticas de Engenharia Química (LBEQ)/UFRRJ, obtendo um produto com distribuição irregular de tamanhos. Para esse trabalho foram empregadas as fibras mais finas, com

granulometria variando de 0,105 a 0,177mm, de forma que a área de contato superficial do biossorvente fosse maior. As fibras moídas são visualizadas na Figura 16.



Figura 16: Pseudocaule seco e moído.

5.2.3 Determinação do pH_{zpc}

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e a distribuição das espécies do adsorvato (ELLIOTT, HUANG, 1981, *apud* SILVA *et al.*, 2010). Este fato justifica a investigação da determinação do ponto de carga neutra do adsorvente.

O ponto de carga neutra ou pH_{zpc} (*zero point charge*) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta somatório de cargas igual a zero em sua superfície.

O pH_{zpc} do pseudocaule da bananeira é estimado por medidas diretas do pH de soluções padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante e igual a 1M), antes e após o contato com o sólido. No estudo de SILVA *et al.*, publicado em 2010, foram colocados 100 mg do adsorvente em doze frascos diferentes, e adicionados em cada um deles, 10 mL de soluções com pH variando de 1 a 12. As soluções ficaram sob agitação constante por 24 horas.

Após esse tempo, as soluções foram filtradas e o pH aferido. Assim, o gráfico da variação de pH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) em função do $pH_{inicial}$ foi construído, e o valor do pH_{zpc} foi estimado a partir deste gráfico. Onde a diferença de pH fosse nula, seria o ponto de carga neutra.

O mesmo procedimento foi repetido neste trabalho para determinar o valor de pH_{zpc} das amostras do pseudocaule que foram estudadas. Esse parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH. O resultado encontrado por SILVA *et al.*, 2010, para a fibra do pseudocaule da bananeira é apresentado na Figura 17.

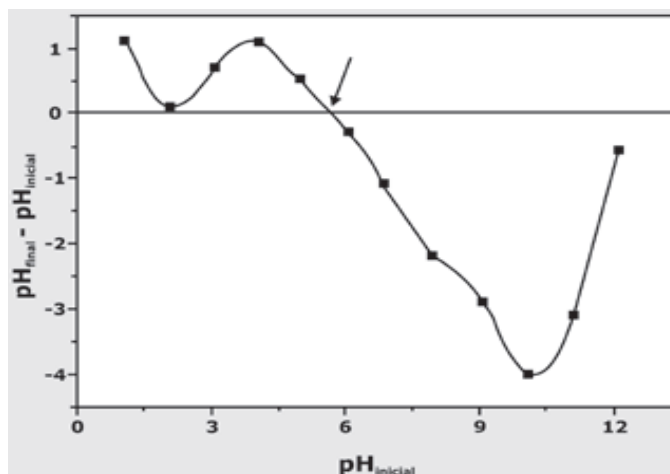


Figura 17: pH_{zpc} para o pseudocaule da bananeira (SILVA *et al.*, 2010).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 17, o valor do pH_{zpc} encontrado para o pseudocaule da bananeira estudado por SILVA *et al.*, 2010 é aproximadamente 5,7, o que indica que abaixo desse valor, o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions e acima deste valor, a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

5.2.4 Planejamento experimental

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamentos experimentais disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO *et al.*, 1996, *apud* CUNICO *et al.*, 2008).

O planejamento fatorial determina quais variáveis têm efeitos relevantes nas respostas, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores, e também permite estabelecer e quantificar as correlações entre os diferentes variáveis. Diante do exposto, verifica-se que sem o uso de planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações entre fatores podem não ser detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada (CUNICO *et al.*, 2008).

O planejamento adotado nesse trabalho é o planejamento fatorial completo. Normalmente, esse tipo de planejamento é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores, e b o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de planejamento fatorial completo é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k). Neste trabalho, serão avaliadas três variáveis: pH do meio, massa de biossorbente adicionada e concentração do Cr(III) na solução aquosa, considerando a margem de significância de 0,05 (95% de confiança).

Dessa forma, o planejamento adotado para esse experimento é 2^3 (oito experimentos variando as combinações das condições intermediárias das variáveis, sendo esses representados por -1 e +1), com três pontos nos valores centrais das variáveis (0), e seis experimentos nos pontos extremos (axiais, +1,682 e -1,682), totalizando em 17 experimentos ($2^3 + 3 + 6$ axiais) para cada amostra. A análise será realizada com o software Statistica® versão 5.0. Na Tabela 2 está apresentado o planejamento para esse trabalho.

Tabela 2: Planejamento Fatorial Completo para três variáveis.

| pH | Massa (mg) | [Cr(III)] _{inicial} (mg.L ⁻¹) |
|--------|------------|--|
| -1 | -1 | -1 |
| 1 | -1 | -1 |
| -1 | 1 | -1 |
| 1 | 1 | -1 |
| -1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 |
| -1,682 | 0 | 0 |
| 1,682 | 0 | 0 |
| 0 | -1,682 | 0 |
| 0 | 1,682 | 0 |
| 0 | 0 | -1,682 |
| 0 | 0 | 1,682 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 |

5.2.4.1 Definição dos valores dos níveis do planejamento

Foram preparadas soluções a partir do nitrato de Cr(III) e água destilada, nas concentrações de 0,5 a 100 mg.L⁻¹. A opção pelo Cr(III) ao Cr(VI), foi pela forma reduzida porque mesmo sendo menos tóxico, as emissões contendo esse efluente são bem mais presentes, e o Cr(VI) geralmente é reduzido pelas indústrias que o produzem antes de lançá-los.

O pH variou de 1 a 12. COSTA *et al.*, 2000, informam que o processo mais usado para remoção de metais pesados é a precipitação química (aproximadamente 75% das indústrias de tratamento de superfícies), usando hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes. No entanto, a precipitação é ideal para efluentes contendo altas concentrações de metais, acima de 100 mg.L⁻¹. Em concentrações diluídas, o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, obrigando a adição extra de outros sais (como FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃) ou de polieletrólitos. Também, o método de precipitação química muitas vezes não permite atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente.

Para cada uma das concentrações fixadas, foram separadas alíquotas de 50 mL da solução, onde foi acrescido o bioissorvente, com massas variando entre 100 e 300 mg. SILVA *et al.*, 2010, adicionaram 100 mg do pseudocaule para 25 mL de solução de corante. SATHASIVAM & HARIS, 2010, adicionaram 200 mg de pseudocaule em 50 mL de solução com íons metálicos presentes. Dessa forma, os limites inferiores e superiores para as massas do bioissorvente foram 50% para mais e 50% para menos, de acordo com a literatura (100 mg de bioissorvente/25mL de solução).

O tempo empregado nos experimentos de 60 minutos foi baseado nos trabalhos de SILVA *et al.*, 2010, onde a cinética de adsorção foi avaliada e observou-se que o equilíbrio

era atingido com 60 minutos de contato. Nesse mesmo trabalho, é citado o trabalho com mesocarpo do coco (SANTOS, 2009 *apud* SILVA *et al.*, 2010), onde o equilíbrio novamente fora atingido aos 60 minutos. CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011, avaliou a cinética de adsorção do pseudocaule da bananeira com corantes, relatando que o equilíbrio alcançado foi também em 60 minutos. SATHASIVAM & HARIS, 2010, apresentou que nos primeiros quinze minutos houve alta taxa de adsorção dos metais empregando o pseudocaule, alcançando o equilíbrio em uma hora de experimento. Na Tabela 3 estão apresentados os valores dos níveis codificados para o planejamento proposto.

Tabela 3: Níveis codificados.

| | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
|--|--------------|-----------|----------|----------|-------------|
| pH | 1 | 3,2 | 6,5 | 9,8 | 12 |
| Massa (mg) | 100 | 140,5 | 200 | 259,5 | 300 |
| [Cr(III)]_{inicial} (mg.L⁻¹) | 0,5 | 20,7 | 50,25 | 79,8 | 100 |

A agitação foi fixada em 180 rpm. Ao final do contato entre biomassa e metal, as soluções foram filtradas em um funil de vidro. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de 298 K (25°C).

5.2.5 Análises

5.2.5.1 Determinação de nitrogênio, potássio e fósforo

O processo de determinação dos macronutrientes nitrogênio, potássio e fósforo foi realizado segundo a metodologia proposta por TEDESCO *et al.*, 1995. Nessa metodologia a amostra é pesada e colocada dentro de tubos para a digestão sulfúrica. São adicionados uma mistura catalisadora (selênio + sulfato de cobre + sulfato de sódio), peróxido de hidrogênio e também ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, as amostras são levadas para um bloco digestor onde são mantidas à temperatura de 300°C.

Os teores de nitrogênio foram determinados pelo método de *Kjeldalh*. Neste método, por meio da digestão ácida, o nitrogênio da amostra é transformado em íon amônio (NH₄⁺), e posteriormente é separado por destilação.

A concentração do fósforo foi determinada com um espectrofotômetro de colorimetria, onde o fósforo reage com molibdato de amônio, produzindo amônio fosfomolibdato. A quantidade de fósforo é determinada medindo-se a intensidade de cor azul, que é produzida pela formação de fosfomolibdato (SILVA & QUEIROZ, 2004).

O teor de potássio foi determinado pela fotometria de chama, uma das mais simples técnicas analíticas baseadas em espectrofotometria. Nesse caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (KLEIN, 2010).

5.2.5.2 Determinação da hemicelulose, lignina e celulose

Para se determinar as concentrações de hemicelulose, lignina e celulose, inicialmente deve se determinar as os teores das Fibras em Detergentes Neutro e Ácido (FDN e FDA).

A solução detergente neutra é usada para dissolver substâncias facilmente digeridas, como proteínas, açúcares e lipídios, deixando um resíduo fibroso (FDN) que são os principais componentes da parede celular das plantas (celulose, hemicelulose e lignina), proteína

danificada pelo calor e proteína da parede celular, além das cinzas. A FDN é uma medida do conteúdo total de fibra insolúvel do alimento (MACEDO JÚNIOR *et al.*, 2007).

Entende-se por FDA (Fibra em Detergente Ácido) como a porção menos digerível das paredes celulares. É constituída na sua quase totalidade de lignocelulose, ou seja, lignina e celulose. Uma solução detergente ácida é usada para dissolver o conteúdo celular, hemicelulose e minerais solúveis, deixando um resíduo fibroso constituído de celulose, lignina e proteína danificada pelo calor e parte da proteína da parede celular e minerais insolúveis (cinzas) (SILVA & QUEIROZ, 2004).

Conhecendo-se a porcentagem de FDN e FDA do material analisado, é possível calcular a fração de hemicelulose apenas pela diferença entre essas frações (BOHNEM *et al.*, 2005). A hemicelulose é, em geral, menos resistente ao tratamento químico e menos digerível que a celulose.

A lignina é determinada a partir da fibra em detergente ácido. O método utiliza permanganato de potássio, onde a lignina é oxidada por meio de uma solução tamponada de ácido acético e permanganato de potássio, contendo ferro trivalente e prata monovalente como catalisadores. Os óxidos de ferro e manganês depositados são dissolvidos numa solução alcoólica contendo os ácidos oxálico e clorídrico (solução de desmineralização), deixando, no cadinho filtrante, apenas celulose e minerais insolúveis. A lignina é calculada por diferenças de peso após estes tratamentos, enquanto a celulose e a cinza insolúvel (sílica) são calculadas após a queima na mufla. Para se obter a quantidade de celulose a partir do resíduo da lignina “permanganato”, os cadinhos são queimados por três horas, a 500°C, na mufla. É calculada a porcentagem de celulose pela diferença nas pesagens antes e depois da queima (SILVA & QUEIROZ, 2004).

5.2.5.3 Absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (EAA) é uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos nas mais diversas amostras. É possível realizar a determinação quantitativa para mais de setenta elementos metálicos.

A técnica utiliza o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver a radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte (BORGES *et al.*, 2005).

Essa técnica parte do princípio de que os elétrons dos átomos de cada elemento especificamente, só podem sofrer certas transições, e para cada transição possível existe um pacote de energia específico, que será absorvido pelo elétron fazendo-o saltar por um curto período de tempo para um orbital de maior energia. Esse pacote de energia está diretamente relacionado à frequência da onda de luz, pois quanto maior a frequência da onda eletromagnética, maior a energia que o fóton irá carregar. Então, cada elemento possui determinadas frequências de luz que serão absorvidas quando a amostra for atomizada. Esse conjunto de frequências é denominado de banda de absorção (RODRIGUES, 2009).

5.2.5.4 F.T.I.R.

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. No espectrômetro F.T.I.R. (*Fourier Transform Infra-Red*), a radiação de uma fonte monocromática é dividida em dois feixes, cada um correspondendo igualmente a 50%, gerando senóides, a partir dos reflexos dos espelhos fixo e móvel que estão contidos no aparelho. A partir de tais senóides, são geradas as transformadas de Fourier correspondentes.

Essa técnica permite analisar diferentes ligações químicas existentes em diferentes compostos. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos.

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho se estende de aproximadamente 0,75 μm até quase 1 mm, mas o segmento mais frequentemente utilizado está situado entre 2,5 e 25 μm (4000 a 400cm^{-1}), conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência (600 a 200cm^{-1}) é conhecida como infravermelho longínquo e a região de mais alta frequência (4000cm^{-1} até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons (FELIX, 2009).

Neste trabalho, a amostragem foi realizada em uma janela de brometo de potássio (KBr), na qual, de 1 a 2 mg da amostra a ser analisada foi homogeneamente misturada com cerca de 200 mg de KBr. A mistura foi, então, colocada em um acessório próprio e comprimida em uma prensa a, aproximadamente, $1,575 \times 10^5 \text{ kg.cm}^2$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Resultados Preliminares

A proposta inicial deste trabalho era reduzir a DBO e a DQO de uma solução contendo íons aniônicos contaminantes presentes em efluentes industriais, empregando o pseudocaule da bananeira na remoção desses. Preparou-se uma solução a partir de nitrato de zinco, onde se objetivava a remoção do nitrato, e com isso, a diminuição dos valores de tais parâmetros. Os valores de DQO foram aferidos para a solução pura e a solução após o contato com o pseudocaule. A hipótese era que se trabalhasse em um pH inferior ao pH de carga neutra do bioissorvente, deixando-o carregado positivamente, ocorreria a remoção dos ânions (nitrato), diminuindo a DQO e DBO do efluente.

BILBA *et al.*, 2007, estudaram o pseudocaule da bananeira e revelaram em seu trabalho a presença de grupos nitrogenados, fato que foi evidenciado com os resultados dos experimentos apresentados na Tabela 4, onde a presença de nitrato foi verificada.

Tabela 4: Parâmetros orgânicos para solução antes e após o contato com o bioissorvente.

| | Sem pseudocaule | Com pseudocaule |
|--|-----------------|-----------------|
| [nitrato] (mg.L ⁻¹) | 1,89 | 2,87 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 280 | 1530 |
| DBO _{5dias} (mg.L ⁻¹) | 142 | 469 |

Na fase inicial desse trabalho, equivocadamente não foi considerado o fato de que o pseudocaule também fosse fonte de matéria orgânica e que parâmetros orgânicos teriam seus valores aumentados após o contato com o mesmo. Dessa forma, abandonou-se a proposta de tratar íons carbônicos, optando-se pelo tratamento de cátions metálicos com o pseudocaule, visto que outros adsorventes naturais se mostraram eficientes na remoção dos mesmos (BRADY, 1994; ARRUDA, 2003; ALFAYA *et al.*, 2002).

6.2 Caracterização do Bioissorvente

A fim de caracterizar e diferenciar as duas amostras de pseudocaule estudadas, realizou-se diferentes análises sobre a composição estrutural, química e superficial dos mesmos.

6.2.1 Determinação do pH_{zpc}

Inicialmente, para se caracterizar o bioissorvente, o ponto de carga neutra deve ser determinado, já que os processos de adsorção são fortemente dependentes dele. O pH do meio interfere afetando a carga superficial do bioissorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato.

Os valores de pH_{zpc} dos pseudocaules da bananeira, tanto *in natura* quanto o tratado, foram estimados por medidas diretas do pH de soluções padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante e igual a 1M), antes e após o contato com o sólido e está apresentado na Figura 18.

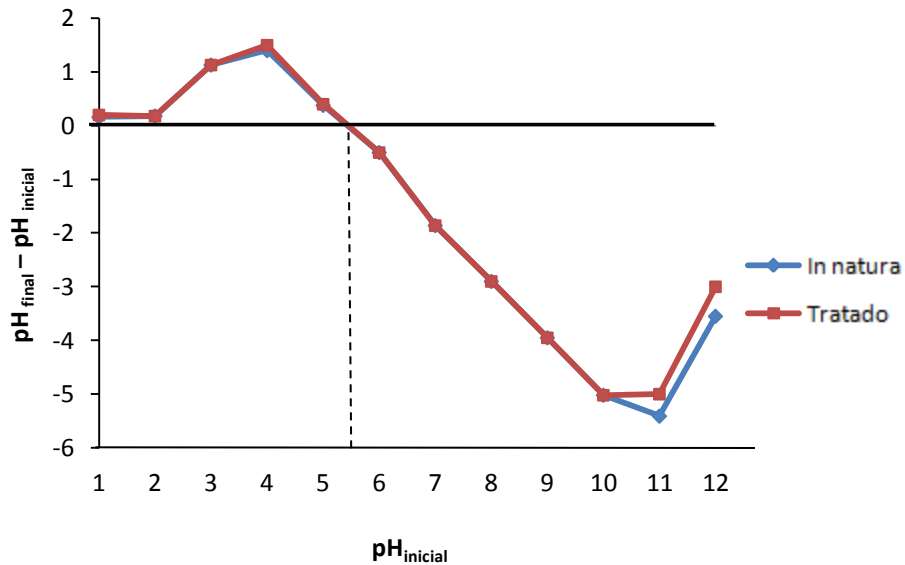


Figura 18: pH_{zpc} do pseudocaules da bananeira *in natura* e tratado.

No estudo de SILVA *et al.*, publicado em 2010, o valor encontrado para o pH_{zpc} foi 5,7, o mesmo valor encontrado para os valores desse nos pseudocaules *in natura* e tratado avaliados nesse trabalho. Este valor igual a 5,7, indica que quando o biossorbente estiver em solução com pH abaixo desse valor, o sólido apresenta uma carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions, e acima deste valor a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions, como o cromo na forma iônica.

6.2.2 F.T.I.R.

A fim de realizar a caracterização dos grupos orgânicos presentes nos pseudocaules, foi feita a análise de F.T.I.R., onde a partir dos valores das bandas de espectros é possível determinar os grupos orgânicos existentes. A análise, para ambas as amostras, está apresentada na Figura 19.

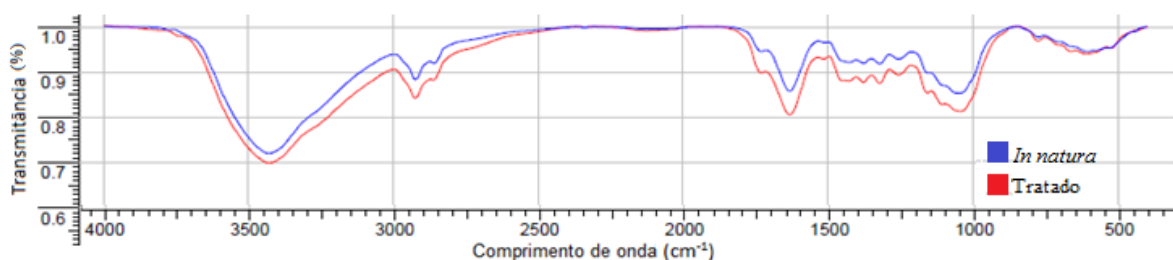


Figura 19: Análises de F.T.I.R. para os pseudocaules *in natura* e tratado.

De acordo com as curvas mostradas na Figura 19, nota-se não haver efetiva diferença nos grupos funcionais orgânicos dos pseudocaules analisados, ou as possíveis diferenças não foram identificadas por essa metodologia.

O contato com a água a 100°C removeu algumas substâncias, como óleos e graxas, presentes nas estruturas vegetais, mas não contribuiu para alteração significativa das funções orgânicas presentes.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores das bandas correspondentes aos pseudocaules avaliados neste estudo.

Tabela 5: Bandas de espectros (cm⁻¹) para as amostras *in natura* e tratada.

| <i>In natura</i> | Tratado |
|------------------|---------|
| 605,63 | 607,56 |
| 1047,31 | 1045,38 |
| 1155,32 | 1157,25 |
| 1323,12 | 1323,13 |
| 1377,13 | 1377,13 |
| 1633,65 | 1633,65 |
| 2339,58 | 2337,65 |
| 2858,41 | 2862,27 |
| 2922,06 | 2923,99 |
| 3429,32 | 3429,32 |

A faixa em torno de 3430 indica a presença de grupos hidroxilas, componente da celulose, hemicelulose e lignina. A banda de 2923, e algumas entre 1300 e 1550, indicam a deformação de ligações C-H, aromáticos ou não. As bandas em torno de 1633 indicam ligações C=C, das fibras contendo lignina, e as de 1377, 1323 e 1155 indicam a existências de grupos C-O, O-H e CH aromático. Em 1045, é denotada a existência C-O-H e C-O-C, e em 600, a existência de alcenos (BILBA *et al.*, 2007; CHATTOPADHYAYA *et al.*, 2011; SILVERTEIN *et al.*, 2005).

Sendo o pseudocaulo um componente vegetal, para sua caracterização, é necessário determinar as concentrações de nitrogênio, fósforo, potássio, lignina, celulose e hemicelulose, presente nas amostras *in natura* e tratada.

6.2.3 Determinação das concentrações de nitrogênio, fósforo, potássio, hemicelulose, lignina e celulose

As análises para determinações de nitrogênio, fósforo e potássio foram realizadas no Departamento de Solos do Instituto de Agronomia, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, enquanto as análises de FDN, FDA, hemicelulose, lignina e celulose foram realizadas na EMBRAPA/Agrobiologia, localizada no município de Seropédica/RJ.

A concentração dos compostos é obtida de acordo com a Equação 4:

$$\text{Concentração} = \frac{\text{peso do composto}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 4}).$$

Os dados das concentrações dos componentes nas amostras dos pseudocaulos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização dos pseudocaules (% p/p).

| Composto | <i>In natura</i> | Tratado |
|---------------------|-------------------------|----------------|
| N | 0,25 | 0,19 |
| P | 0,51 | 0,27 |
| K | 3,8 | 2,9 |
| FDN | 46,06 | 54,28 |
| FDA | 33,71 | 36,08 |
| Hemicelulose | 12,35 | 18,2 |
| Lignina | 13,32 | 10,53 |
| Celulose | 19,47 | 23,03 |

Nota-se que houve solubilização dos macronutrientes (N, P, K) da amostra que foi submetida ao contato com água aquecida. A lignina, mesmo sendo insolúvel em água fria, torna-se parcialmente solúvel quando em contato com a água aquecida (KLOCK *et al.*, 2005).

Como houve diminuição da quantidade de lignina, as concentrações de celulose e hemicelulose, conseqüentemente da FDN e FDA na amostra tratada, apresentaram-se maiores.

6.2.4 Micrografia eletrônica de varredura (MEV)

As fotografias microscópicas (micrografias) permitem a visualização detalhada das superfícies de materiais. Objetivando-se a caracterização da superfície, sendo essa rugosa ou não, porosa ou não, micrografou-se ambos os pseudocaules deste estudo. As amostras estudadas neste trabalho foram liofilizadas e recobertas com ouro antes de serem micrografadas. As análises deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Microscopia da COPPE/UFRJ.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as micrografias para os pseudocaules *in natura* e tratado.

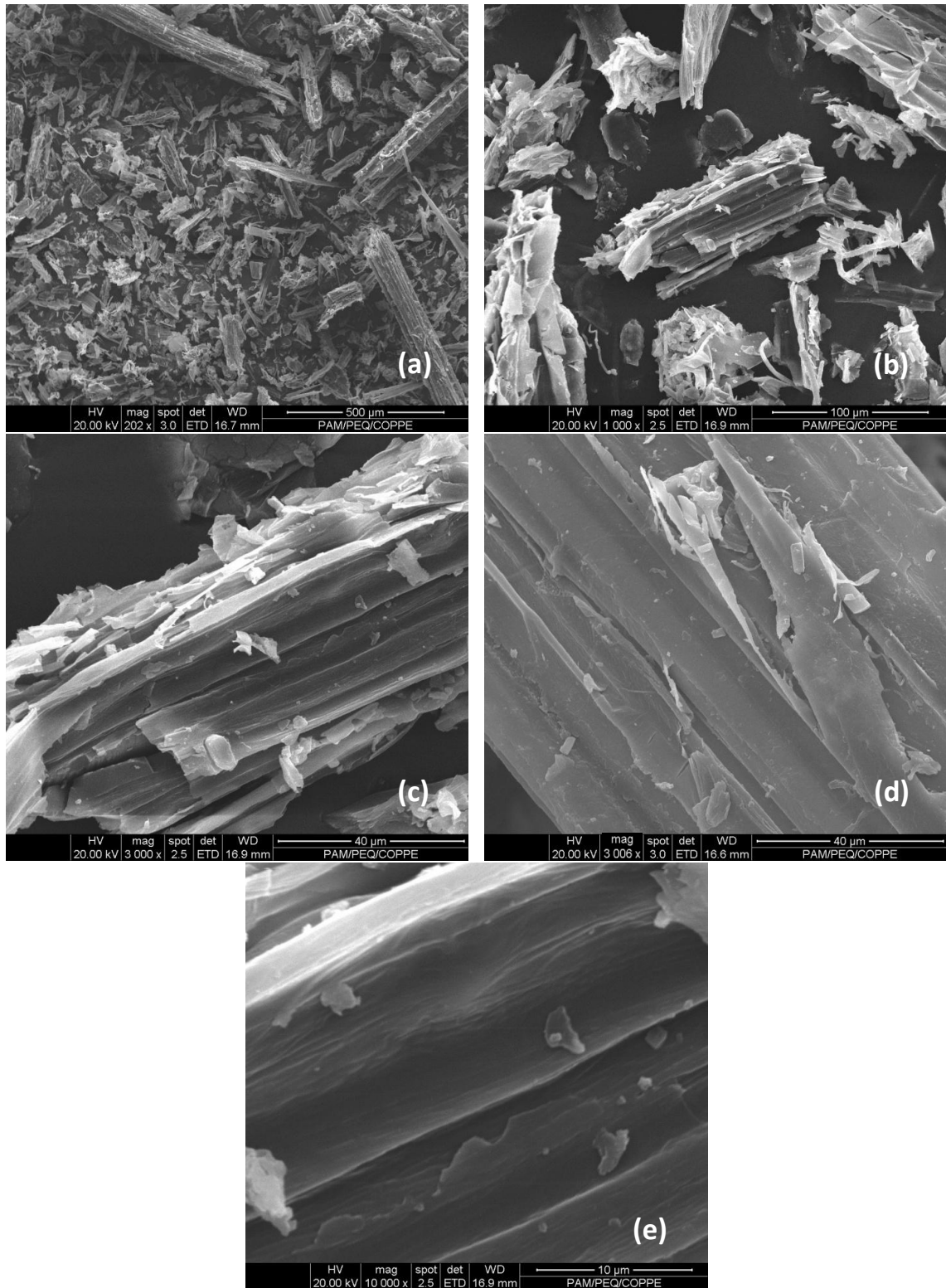


Figura 20: Diferentes MEV do pseudocaulis *in natura*. **(a)** MEV com magnitude de 202 vezes; **(b)** MEV com magnitude de 1000 vezes; **(c)** MEV com magnitude de 3000 vezes; **(d)** MEV com magnitude de 3006 vezes; **(e)** MEV com magnitude de 10000 vezes.

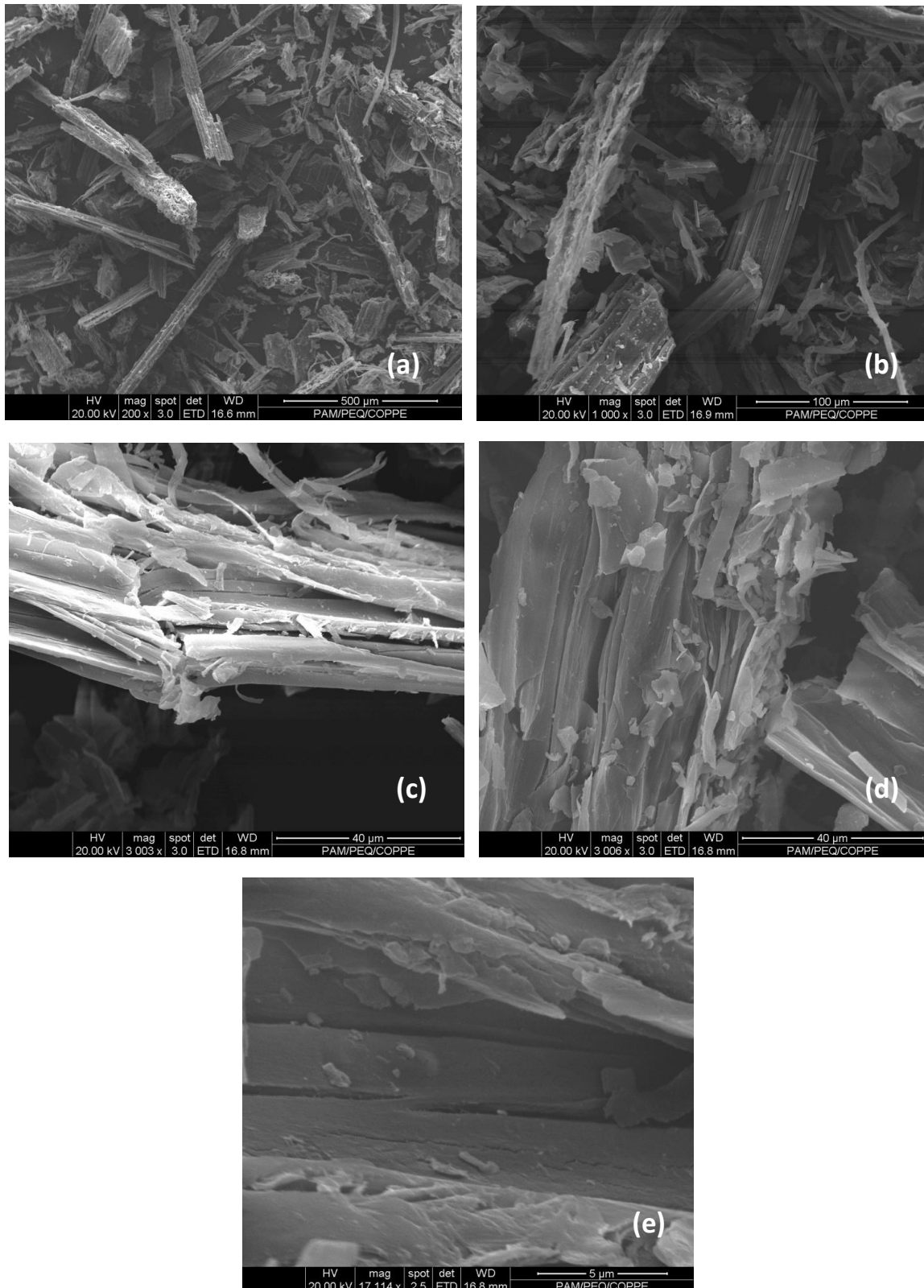


Figura 21: Diferentes MEV do pseudocaule tratado. (a) MEV com magnitude de 200 vezes; (b) MEV com magnitude de 1000 vezes; (c) MEV com magnitude de 3003 vezes; (d) MEV com magnitude de 3006 vezes; (e) MEV com magnitude de 17114 vezes.

Comparativamente entre as Figuras 20(c) e 21(c), o pseudocaule *in natura* apresenta as fibras mais alinhadas, mais organizadas. A maior desorganização das fibras presentes no pseudocaule tratado pode ser explicada devido ao contato com a água aquecida, que ocasionou às fibras maior relaxamento nas cadeias, devido a solubilização de parte da lignina, permitindo o aparecimento de espaços, tornando a superfície do biossorvente mais rugosa, aumentando a área superficial do biossorvente.

De acordo com as micrografias dos pseudocaules *in natura* e tratado, sugere-se a ausência de poros. Nas Figuras 20(e) e 21(e) são apresentadas as micrografias que foram aproximadas mais de 10 mil vezes, não sendo possível observar a existência de superfícies porosas, somente a presença de fibras.

Para a verificação da não existência significativa de poros sugerida pelas micrografias, foi realizada uma análise textural por adsorção de N_2 , com o equipamento ASAP. Na técnica empregada por esse equipamento, o nitrogênio gasoso é injetado sobre a amostra, conforme o gás fica adsorvido na superfície do adsorvente, origina isotermas de adsorção e dessorção, e o valor da área superficial do adsorvente é determinado.

As áreas superficiais dos pseudocaules *in natura* e tratado apresentaram valores muito pequenos, inferiores a $0,55 \text{ m}^2/\text{g}$. Nas Figuras 22 e 23 estão apresentadas as curvas de adsorção e dessorção do N_2 para os dois pseudocaules estudados. Os ensaios foram repetidos 8 vezes.

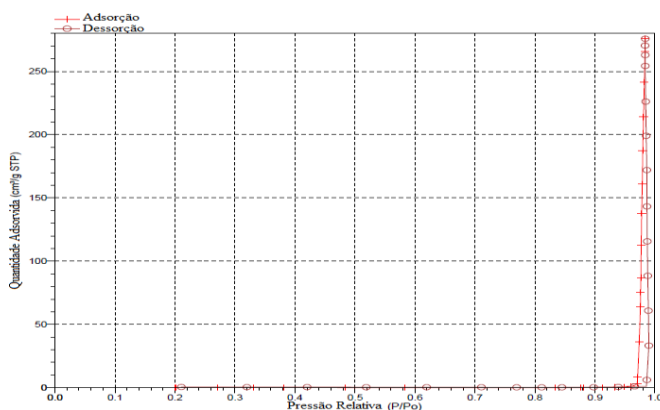


Figura 22: Isotherma de adsorção e dessorção do N_2 com o pseudocaule *in natura*.

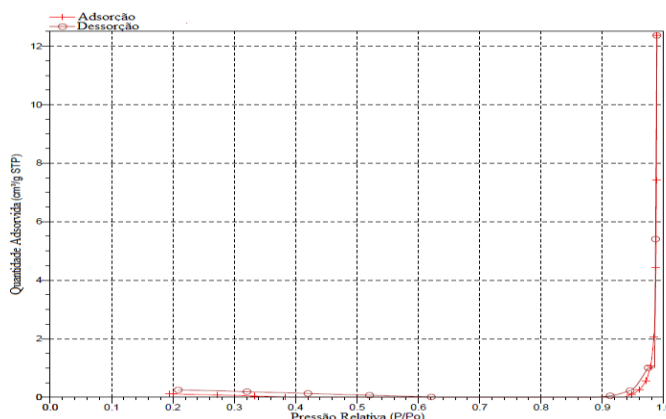


Figura 23: Isotherma de adsorção e dessorção do N_2 com o pseudocaule tratado.

Como se pode observar, a quantidade de gás adsorvido foi mínima, próxima à nulidade, não havendo a formação de isotermas típicas de quando há presença de poros na superfície. Dessa forma, a presença de poros foi não significativa, fato verificado em ambas as

amostras. Os picos nos maiores valores de pressão relativa (P/P_0 maior que 0,9) ocorrem devido a instabilidades do próprio equipamento e não devem ser considerados na análise.

Na Figura 23 são observados mínimos valores de nitrogênio adsorvido (P/P_0 entre 0,2 e 0,5), porém, com quantidade não significativa para formação de isoterma. Provavelmente, uma quantidade muito pequena do gás foi adsorvida nos espaços criados no pseudocaule tratado, já que as fibras ficaram mais rugosas após o contato com o calor, possibilitando ao gás atingir regiões mais internas do adsorvente.

6.3 Determinação das melhores condições para otimização da remoção do Cr(III) em solução aquosa: Respostas do planejamento experimental

Através do planejamento experimental, foi possível verificar a influência do pH, da massa de bioissorvente e da concentração inicial de Cr(III), na remoção deste metal em solução aquosa. Esses foram os fatores (variáveis) definidos para serem avaliados no processo que envolve uma bioissorção. A análise deste planejamento foi realizada considerando o erro apenas entre os dados experimentais (erro puro).

As variáveis podem influenciar de maneira linear ou quadrática na resposta final, apresentando-se em uma das formas ou em ambas na equação que modela o planejamento ($\text{pH linear} = X_1$; $\text{pH com influência quadrática} = X_1^2$). Nas análises dos planejamentos desta dissertação, foram consideradas significativas as variáveis que apresentaram p -valor inferior a 0,05 (intervalo de confiança de 95%).

6.3.1 Avaliação da retenção de Cr(III) nos filtros de papel

Após o contato do bioissorvente com a solução metálica, a biomassa é separada ao final do processo bioissorativo, com filtros de papel.

Anteriormente à realização dos ensaios que forneceriam as respostas para os planejamentos deste trabalho, levantou-se a hipótese de que alguma fração do Cr(III) poderia ficar retida nos filtros, de forma que pudesse alterar os valores apresentados para a remoção do metal no processo que envolve a atividade do bioissorvente, e conseqüentemente, interferir na significância das variáveis envolvidas. As concentrações finais do metal em solução foram aferidas com um espectrofotômetro de absorção atômica.

Para a averiguação, foram filtradas as soluções puras, anteriormente ao contato com o bioissorvente, após o preparo, nas cinco concentrações empregadas neste trabalho. Os resultados para as retenções estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem de cromo retido nos filtros.

| $[\text{Cr(III)}]_{\text{inicial}} (\text{mg.L}^{-1})$ | $[\text{Cr(III)}]_{\text{final}} (\text{mg.L}^{-1})$ | % Cr(III) retido |
|--|--|------------------|
| 0,5 | 0,497 | 0,60 |
| 20,7 | 20,572 | 0,62 |
| 50,5 | 50,194 | 0,61 |
| 79,8 | 79,696 | 0,13 |
| 100 | 99,999 | 0,00 |

Perante a mínima quantidade de cromo contida nos filtros, a retenção nos mesmos foi considerada não significativa.

6.3.2 Respostas do planejamento experimental com o emprego do pseudocaule *in natura*

Os valores obtidos nos experimentos para a remoção de Cr(III) (%) com emprego do pseudocaule *in natura* estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Planejamento Experimental com respostas – Pseudocaule *in natura*.

| | pH | Massa (mg) | [Cr(III)] _{inicial} (mg.L ⁻¹) | [Cr(III)] _{final} (mg.L ⁻¹) | % Cr(III) removido |
|-----------|-----|------------|--|--|--------------------|
| 1 | 3,2 | 140,5 | 20,7 | 13,16 | 36,43 |
| 2 | 9,8 | 140,5 | 20,7 | 2,82 | 86,37 |
| 3 | 3,2 | 259,5 | 20,7 | 6,81 | 67,11 |
| 4 | 9,8 | 259,5 | 20,7 | 2,59 | 87,48 |
| 5 | 3,2 | 140,5 | 79,8 | 77,94 | 2,33 |
| 6 | 9,8 | 140,5 | 79,8 | 49,45 | 38,03 |
| 7 | 3,2 | 259,5 | 79,8 | 63,29 | 20,69 |
| 8 | 9,8 | 259,5 | 79,8 | 14,12 | 82,31 |
| 9 | 1 | 200 | 50,25 | 14,98 | 70,18 |
| 10 | 12 | 200 | 50,25 | 9,29 | 81,51 |
| 11 | 6,5 | 100 | 50,25 | 23,53 | 53,17 |
| 12 | 6,5 | 300 | 50,25 | 11,46 | 77,19 |
| 13 | 6,5 | 200 | 0,5 | 0,43 | 14,60 |
| 14 | 6,5 | 200 | 100 | 45,16 | 54,84 |
| 15 | 6,5 | 200 | 50,25 | 18,95 | 62,47 |
| 16 | 6,5 | 200 | 50,25 | 18,63 | 63,11 |
| 17 | 6,5 | 200 | 50,25 | 19,24 | 61,90 |

Na Tabela 9 encontra-se a estimativa dos efeitos para as variáveis e suas interações, e aquelas que se apresentaram significativas encontram-se destacadas. O efeito principal foi calculado como a média dos efeitos individuais e permitiu definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)).

Tabela 9: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaule *in natura*.

| | Efeito | Coefficiente de Regressão | p-valor* | Erro padrão |
|--|---------------|---------------------------|-------------------|---------------|
| Média | 62,71 | 62,71 | <0,0001 | 0,3486 |
| A - (pH (L)) | 27,54 | 13,77 | 0,0001 | 0,1644 |
| B - (pH (Q)) | 6,98 | 3,49 | 0,0027 | 0,1827 |
| C - (Massa (L)) | 19,87 | 9,93 | 0,0003 | 0,1644 |
| D – (Massa (Q)) | -0,70 | -0,35 | 0,1947 | 0,1827 |
| E - ([Cr(III)]_{inicial} (L)) | -9,52 | -4,76 | 0,0012 | 0,1636 |
| F - ([Cr(III)]_{inicial} (Q)) | -21,79 | -10,90 | 0,0003 | 0,1791 |
| G - (Interação pH e Massa) | -0,91 | -0,46 | 0,1667 | 0,2140 |
| H - (Interação Massa e [Cr(III)]_{inicial}) | 6,87 | 3,44 | 0,0039 | 0,2140 |
| I - (Interação pH e [Cr(III)]_{inicial}) | 7,74 | 3,87 | 0,0030 | 0,2140 |

P= probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, os fatores significativos são: pH (linear), pH (quadrático), massa de pseudocaule (linear), concentração inicial de Cr(III) (linear), concentração inicial de Cr(III) (quadrático), a interação entre a massa de biossorvente e a concentração inicial de cromo, bem como a interação entre pH e concentração inicial do metal.

Se, e apenas se, o efeito da interação for não significativo pode-se interpretar isoladamente cada efeito principal. Se o efeito da interação for significativo, deve-se construir e analisar hipóteses sobre os níveis de um dos fatores dentro de cada nível do outro. A interação não-significativa, nos leva a duas retas paralelas, sem as variáveis interceptarem (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Os fatores significativos para os experimentos também podem ser observados através do Gráfico de Pareto, apresentado na Figura 24, onde são apresentados os valores absolutos dos efeitos das variáveis, obtidos pela razão entre o coeficiente de regressão da variável e o erro padrão da mesma.

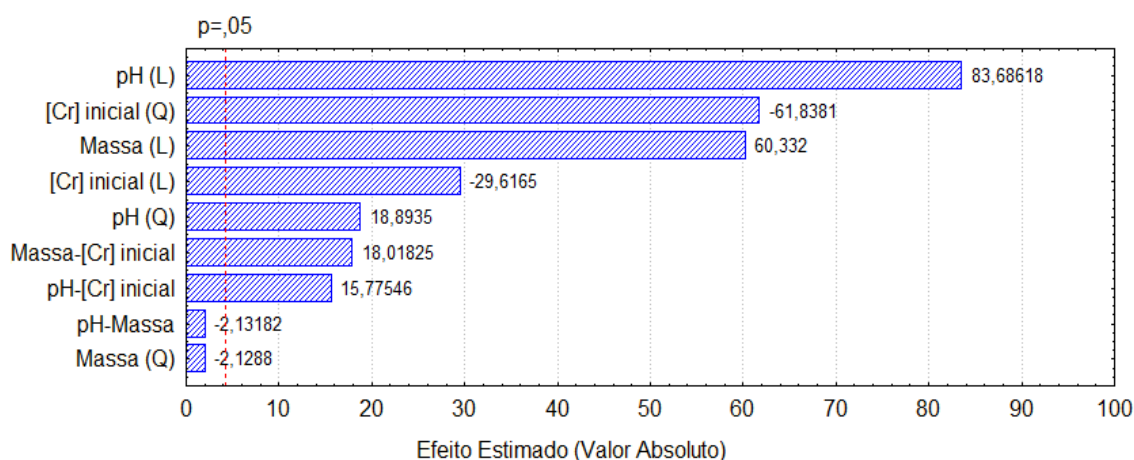


Figura 24: Gráfico de Pareto obtido para as variáveis no emprego do pseudocaule *in natura*.

Nota-se a partir da Figura 24, que a variável de maior influência é o pH (linear), como essa influência é positiva, deve-se aumentá-lo para uma melhor remoção.

A partir dos valores dos coeficientes de regressão das variáveis significativas apresentados na Tabela 9, a modelagem obtida para o processo biossortivo com o pseudocaule *in natura* é apresentada na Equação 5:

$$Y = 62,71 + 13,77 \times A + 3,49 \times B + 9,93 \times C - 4,76 \times E - 10,90 \times F + 3,44 \times H + 3,87 \times I \quad (\text{Equação 5}).$$

Através da Equação 5, os experimentos são modelados matematicamente de acordo com as relevâncias das variáveis envolvidas. Para que ocorra a otimização, deve-se aumentar o pH - devido ao sinal positivo na variável A (pH (L)), aumentar a massa do biossorvente, diminuir a concentração de cromo, que assim como o pH, influencia tanto linearmente quanto quadraticamente na resposta.

Na Figura 25 é apresentada a distribuição dos valores observados *versus* os preditos pela Equação 5.

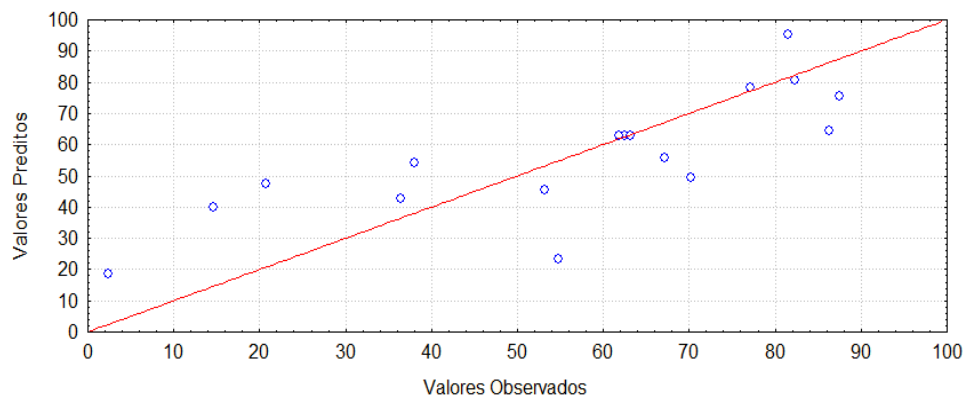


Figura 25: Relação entre os valores observados e os preditos pela Equação 5 - Pseudocaule *in natura*.

É possível observar que há dispersão considerável dos valores observados frente aos preditos. Para saber se o planejamento proposto é válido, realiza-se o teste da ANOVA (Análise da Variância), para verificar a qualidade de ajuste do modelo. Em seguida, obtém-se o coeficiente de determinação (R^2), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos. Em geral, expressa-se o R^2 em termos de porcentagem, ou seja, significa quanto em porcentagem os resultados podem ser explicados.

Na ANOVA, através do teste F, para que a regressão seja significativa e o planejamento seja válido, o valor do $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o F_{tabelado} . O valor do F_{tabelado} depende do intervalo de confiança, dos valores dos graus de liberdade da regressão e do resíduo. Este é a soma quadrática dos valores da ANOVA dos algarismos não significativos. A regressão é dada pela diferença da soma quadrática total e a soma quadrática do resíduo. Na Tabela 10 está apresentada a ANOVA para o planejamento experimental do pseudocaule *in natura*.

Tabela 10: ANOVA para o planejamento do pseudocaule *in natura*.

| | Soma Quadrática | Grau de Liberdade | Média Quadrática | $F_{\text{calculado}}$ |
|------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|--|
| Regressão | 10706,28 | 12 | 892,19 | 949,14 |
| Resíduo | 3,75 | 4 | 0,94 | |
| Total | 10710,03 | 16 | | |

O valor do $F_{\text{calculado}}$ é de 949,14, enquanto que o F_{tabelado} é de 5,91. O $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} , dessa forma, o planejamento é válido. Para o tratamento estatístico desse planejamento empregando o pseudocaule *in natura*, o coeficiente de determinação é de 0,597. Esse valor pode ser justificado pelos intervalos dos valores das variáveis desse planejamento, que foram muito grandes, devido à escassez de dados na literatura.

Uma vez que o planejamento é validado, são obtidas superfícies que relacionam a remoção às variáveis estudadas. Na Figura 26 está apresentada a superfície que relaciona o pH e a massa de pseudocaule acrescida com a quantidade de Cr(III) removido. A melhor remoção acontece sempre na região mais rubra. Os tons de verde representam a região com menor remoção.

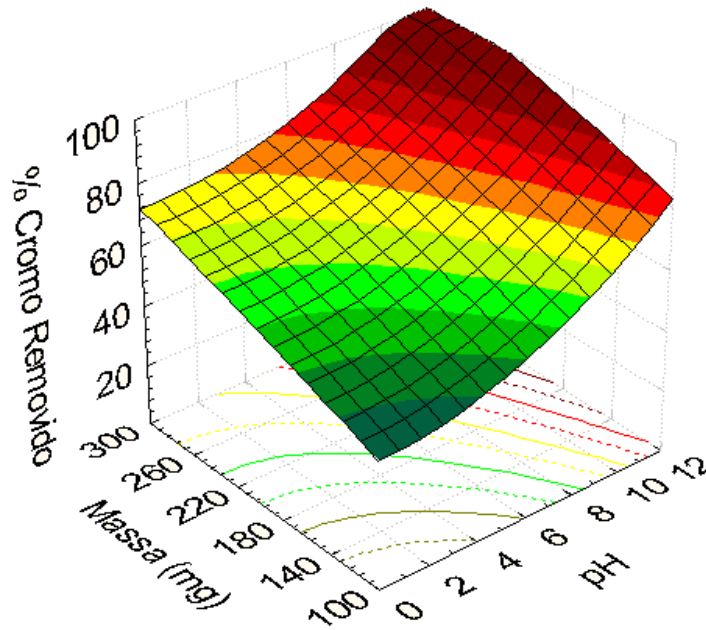


Figura 26: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x pH – Pseudocaule *in natura*.

De acordo com a superfície visualizada na Figura 26, nas faixas de maiores valores de pH, por volta de 9 a 12, e de maiores massas de biossorbente, superiores a 200 mg, a remoção de cromo é máxima, portanto, nessa faixa encontram-se as melhores condições para alcançar os maiores valores de remoção.

Na faixa de pH entre 9 e 12, o Cr(III) presente na solução encontra-se distribuído, principalmente, nas formas de hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$. De acordo com o diagrama de especiação da forma reduzida do cromo, em concentrações de Cr(III) superiores a $10^{-5,7} \text{ mol.L}^{-1}$, e em pH superior ao pH_{zpc} do pseudocaule, a maior parte do metal encontra-se na forma precipitada. Dessa forma, a remoção obtida neste trabalho é atribuída ao fenômeno biossortivo e à precipitação dos metais presentes na solução.

No estudo do fenômeno biossortivo, com o aumento de pH, a superfície das biomassa fica carregada negativamente, proveniente dos íons hidroxilas $(\text{HO})^-$, favorecendo a atração eletrostática entre o biossorbente e o metal.

Para avaliar o efeito da biossorção e a forma como íons $(\text{HO})^-$ presentes na solução interferem na atividade do pseudocaule para remover o Cr(III), deve-se considerar intervalos em que o pH inferior seja o pH_{zpc} do biossorbente, e o superior seja, no máximo, próximo àquele no qual ocorre a precipitação do metal. O Cr(III) nas concentrações estudadas nesse trabalho, precipita em pH entre 6,5 e 7,2. O pH_{zpc} do biossorbente é 5,7. Perante essas condições, não foram realizados experimentos que se enquadrassem para essa análise.

Porém, para se analisar o poder de biossorção do pseudocaule, pode-se analisar o ensaio 3, apresentado na Tabela 8, em que mesmo em meio ácido, com o metal não precipitado, a remoção alcança valor satisfatório, superior a 67%. A tendência geral é que a remoção de metal aumente com o aumento do pH. Isto não acontece apenas por causa da competição de íon do hidrogênio em meio ácido, mas também por causa da natureza ácida fraca dos sítios ativos do biossorbente, cuja desprotonação com pH crescente, favorece a captação de metal (PAGNANELI *et al.*, 2003). Quando o pH da solução é baixo, a superfície do biossorbente torna-se mais positiva, reduzindo a atração entre a biomassa e o cátion metálico.

O aumento de pH favorece a dissociação dos grupos carboxila, identificados como o principal grupo químico responsável pela remoção dos íons metálicos pelas biomassas. Existem ainda vários outros grupos químicos que podem ficar carregados negativamente, atraindo e retendo metais na biomassa: grupos amina, hidroxila, entre outros (VOLESKY, 1990).

A biossorção do Cr(III) inicia-se com a difusão do íon metálico até a superfície da célula microbiológica. Uma vez que o íon metálico tenha se difundido até a superfície celular, este deverá ligar-se aos sítios sobre essa superfície, a qual exibem alguma afinidade com o metal. Os mecanismos de biossorção, apesar de diferentes, podem ocorrer de forma simultânea. Geralmente a adsorção do íon metálico é rápida e reversível (PIETROBELLI, 2007).

A porosidade da estrutura das paredes celulares e os constituintes de suas células da biomassa podem disponibilizar uma rede de ligantes químicos, que promovem a “captura” de íons metálicos. Geralmente, a sorção dos íons metálicos ocorre por adsorção nas paredes e reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas (RUBIO e SCHNEIDER, 2003).

A remoção do cromo pelo pseudocaule da bananeira ocorre, em grande parte, devido à presença de grupos funcionais como carboxila e hidroxila nas células vegetais. A parede celular é formada principalmente por uma rede de microfibrilas de celulose interligadas por feixes de glicanas. Este conjunto está embebido em uma matriz de hemicelulose e substâncias pécicas conforme está mostrado na Figura 27.

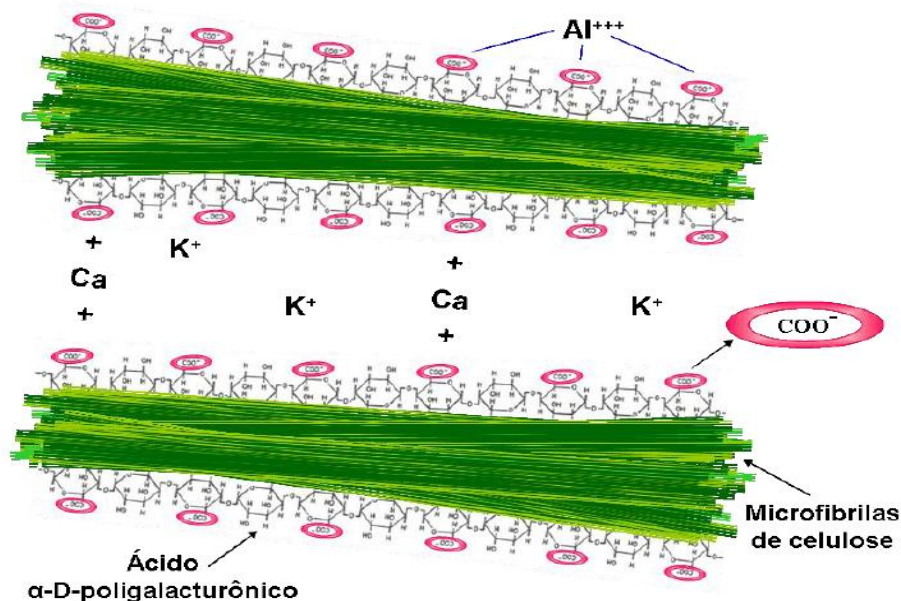


Figura 27: Estrutura dos blocos de construção das substâncias pécicas (ácido α -D-poligalacturônico) depositadas nas microfibrilas de celulose da parede celular (FERNANDES, 2006).

A interação das cargas dos componentes vegetais das superfícies carregadas negativamente com as cargas positivas dos metais, acarreta na remoção desses, não só por adsorção e troca iônica, mas também pela formação de quelantes e complexos.

Para metais de transição com orbital d não saturado (Mn(II), Mn(III), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cr(III)), as ligações coordenadas dativas são dominantes na formação dos complexos, e quanto maior o estado de oxidação, maior a estabilidade do complexo com o ligante, ficando retido junto ao biossorvente (FILEP, 1999). A tendência de

um ligante formar um complexo metálico é determinada principalmente por sua atividade na solução. Os ligantes podem existir na forma iônica ou molecular. A predominância de uma forma ou outra depende da temperatura e do pH (VOLESKY, 1990).

Além de relacionar a massa de pseudocaule e pH, avaliou-se a influência da concentração de Cr(III), variando-se as concentrações iniciais do metal nas soluções. Na Figura 28 é apresentada a superfície que relaciona pH, concentração inicial de Cr(III) e os valores de remoção do Cr(III) alcançados.

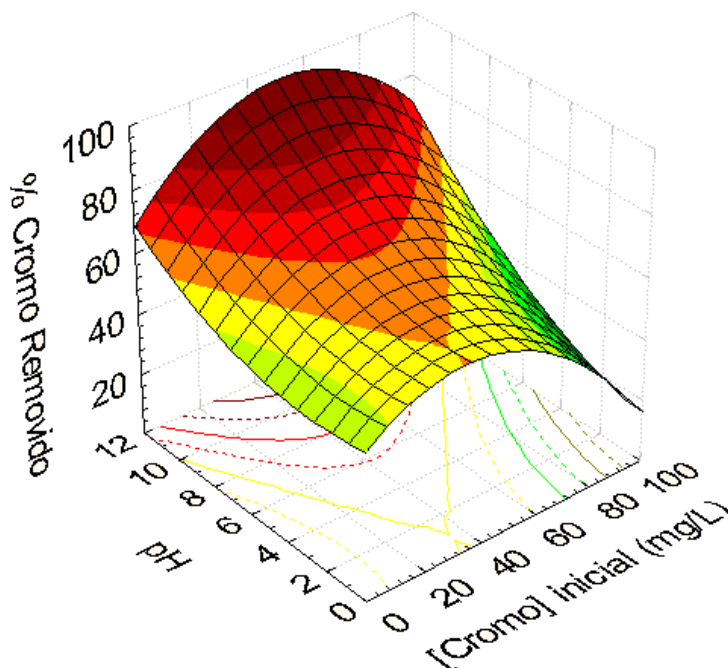


Figura 28: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação pH x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L^{-1}) – Pseudocaule *in natura*.

Assim como na interação analisada anteriormente, a remoção do cromo é mais efetiva na região de maior pH (de 10 a 12). A remoção é próxima a 95% na região de ótimo.

Na faixa de menores valores de pH, a competição entre íons H^+ e cátions metálicos na superfície do bioissorvente é maior, desfavorecendo a adsorção do Cr(III), além de que a protonação dos grupos funcionais cria uma carga global positiva nas moléculas de biopolímeros, como os ácidos poligalacturônicos, impossibilitando a adsorção de íons de metais pesados, que também estão carregados positivamente. Essa repulsão eletrostática é reduzida pelo aumento do pH, que passa então a expor mais os ligantes que apresentam cargas negativas, favorecendo a captação do íon metálico.

As concentrações de cromo inicial que estão na faixa de 20 a 80 mg.L^{-1} apresentam melhores resultados, quando relacionadas com o pH. As baixas concentrações possuem pouca quantidade de metal em solução e dessa forma, a adsorção nessa faixa não é a mais efetiva possivelmente devido ao adsorvato estar mais diluído em solução. Para concentrações mais altas, a remoção não é tão efetiva quando comparada com a concentração pouco inferior. Tal fato pode ser explicado porque os adsorventes possuem uma superfície com sítios adsorptivos limitada, quando o limite é atingido, a adsorção e demais fenômenos envolvidos, diminuem demasiadamente ou até mesmo cessam. Nesse ponto, quanto maior a concentração do íon metálico, menor a eficiência de remoção pelo bioissorvente, pois quando aumenta a concentração, sem variar a massa de bioissorvente, os sítios são saturados mais rapidamente (SEKHAR *et al.*, 2003).

Isso também pode ser visualizado na Figura 29, que relaciona a remoção de Cr(III) com a massa de biossorbente e a concentração inicial de Cr(III).

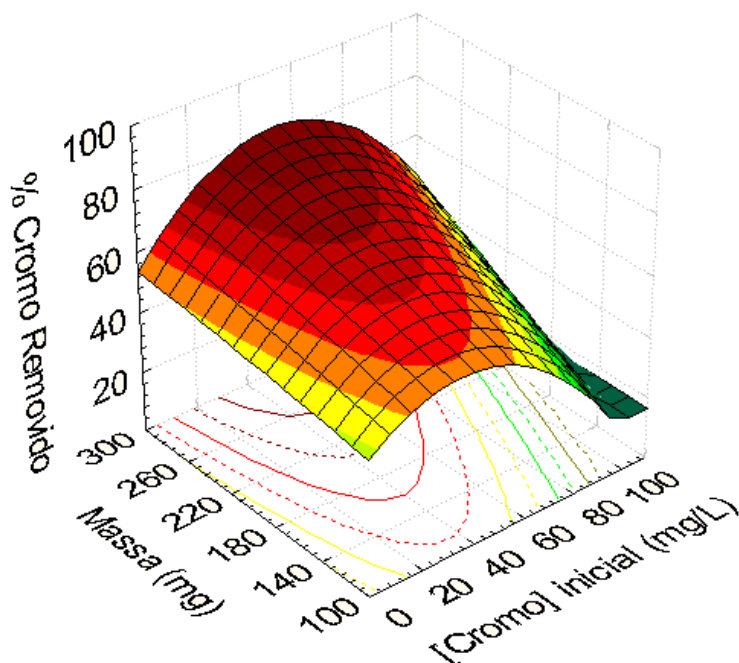


Figura 29: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L^{-1}) – Pseudocaule *in natura*.

De acordo com a superfície visualizada na Figura 29, para uma mesma concentração de cromo, quanto maior a massa de biossorbente acrescida, melhor a eficiência da remoção, porém há um limite para essa relação. A melhor faixa é alcançada com concentrações iniciais de 30 a 70 mg.L^{-1} e com massas superiores a 250 mg de pseudocaule. As faixas de 20 a 30 mg.L^{-1} e de 70 a quase 80 mg.L^{-1} de cromo, bem como massas de biossorbente superiores a 200 mg, apresentam valores de remoção próximos a 80%, máximo alcançado. Em concentrações superiores a 90 mg.L^{-1} , é visualizada a pior faixa de remoção, provavelmente devido à saturação das superfícies dos pseudocaules.

6.3.3 Respostas do planejamento experimental com o emprego do pseudocaule tratado

O mesmo planejamento foi empregado para avaliar as remoções de Cr(III) (%) com a amostra do pseudocaule que foi imersa em água a 100°C, por uma hora, e tem os resultados apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Planejamento Experimental com respostas – Pseudocaule tratado.

| | pH | Massa (mg) | [Cr(III)]_{inicial} (mg.L⁻¹) | [Cr(III)]_{final} (mg.L⁻¹) | % Cr(III) removido |
|-----------|-----------|-------------------|--|--|---------------------------|
| 1 | 3,2 | 140,5 | 20,7 | 10,77 | 47,97 |
| 2 | 9,8 | 140,5 | 20,7 | 5,03 | 75,70 |
| 3 | 3,2 | 259,5 | 20,7 | 7,32 | 64,32 |
| 4 | 9,8 | 259,5 | 20,7 | 6,52 | 68,53 |
| 5 | 3,2 | 140,5 | 79,8 | 70,24 | 11,98 |
| 6 | 9,8 | 140,5 | 79,8 | 51,64 | 35,29 |
| 7 | 3,2 | 259,5 | 79,8 | 63,13 | 20,90 |
| 8 | 9,8 | 259,5 | 79,8 | 14,48 | 81,85 |
| 9 | 1 | 200 | 50,25 | 14,72 | 70,71 |
| 10 | 12 | 200 | 50,25 | 4,78 | 90,50 |
| 11 | 6,5 | 100 | 50,25 | 23,00 | 54,22 |
| 12 | 6,5 | 300 | 50,25 | 12,28 | 75,57 |
| 13 | 6,5 | 200 | 0,5 | 0,44 | 11,20 |
| 14 | 6,5 | 200 | 100 | 47,30 | 52,70 |
| 15 | 6,5 | 200 | 50,25 | 12,01 | 76,22 |
| 16 | 6,5 | 200 | 50,25 | 13,53 | 73,21 |
| 17 | 6,5 | 200 | 50,25 | 12,41 | 75,43 |

Assim como o planejamento anterior, neste também foram consideradas significativas as variáveis que apresentaram *p*-valor inferior a 0,05 (intervalo de confiança de 95%). A análise desse planejamento foi realizada considerando o erro apenas entre os dados experimentais (erro puro). Na Tabela 12 encontra-se a estimativa dos efeitos para as variáveis e suas interações. As variáveis e interações significativas estão destacadas.

Tabela 12: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaule tratado.

| | Efeito | Coefficiente de Regressão | <i>p</i>-valor* | Erro Padrão |
|--|---------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|
| Média | 75,33 | 75,33 | <0,0001 | 0,8986 |
| A - (pH (L)) | 22,06 | 11,03 | 0,0015 | 0,4239 |
| B - (pH (Q)) | 0,72 | 0,36 | 0,5246 | 0,4709 |
| C - (Massa (L)) | 14,83 | 7,42 | 0,0033 | 0,4239 |
| D - (Massa (Q)) | -10,59 | -5,30 | 0,0078 | 0,4709 |
| E - ([Cr(III)]_{inicial} (L)) | -5,11 | -2,56 | 0,0262 | 0,4218 |
| F - ([Cr(III)]_{inicial} (Q)) | -33,23 | -16,62 | 0,0008 | 0,4617 |
| G - (Interação pH e Massa) | 3,53 | 1,77 | 0,0854 | 0,5518 |
| H - (Interação Massa e [Cr(III)]_{inicial}) | 13,14 | 6,57 | 0,0070 | 0,5517 |
| I - (Interação pH e [Cr(III)]_{inicial}) | 11,59 | 5,79 | 0,0089 | 0,5517 |

P= probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, os fatores significativos são: pH (linear), massa de pseudocaule (linear), massa de pseudocaule (quadrático), concentração inicial de Cr(III) (linear), concentração inicial de Cr(III) (quadrático), a interação entre a massa de bioissorvente e a concentração inicial do cromo, bem como a interação entre pH e concentração inicial do metal.

O Gráfico de Pareto obtido para este planejamento está apresentado na Figura 30. Como visualizado, a concentração de cromo inicial é a variável de maior influência na resposta, devendo-se diminuir seu valor para melhor remoção.

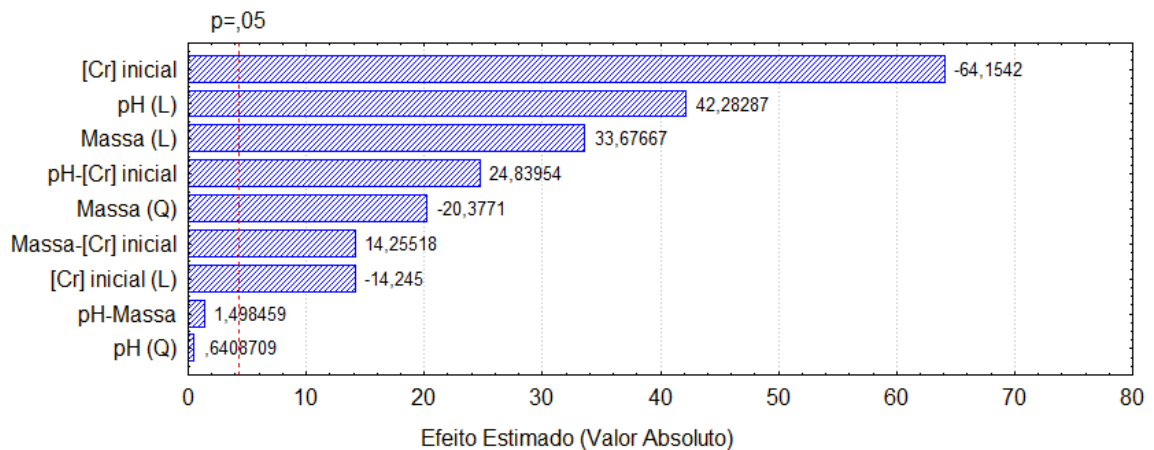


Figura 30: Gráfico de Pareto para as variáveis no emprego do pseudocaule tratado.

A partir dos valores dos coeficientes de regressão das variáveis significativas, apresentados na Tabela 12, a modelagem obtida para o processo adsorptivo com o pseudocaule tratado é apresentado na equação 6:

$$Y = 75,33 + 11,03 \times A + 7,42 \times C - 5,30 \times D - 2,56 \times E - 16,62 \times F + 6,57 \times H + 5,79 \times I \quad (\text{Equação 6}).$$

Baseando-se na equação 6, para que ocorra a otimização, deve-se aumentar o valor de pH e a massa de bioissorvente, bem como diminuir a concentração de cromo na solução, que assim como a massa, influencia linear e quadraticamente na resposta. Na Figura 31 é apresentada a distribuição dos valores observados *versus* os preditos pela Equação 6.

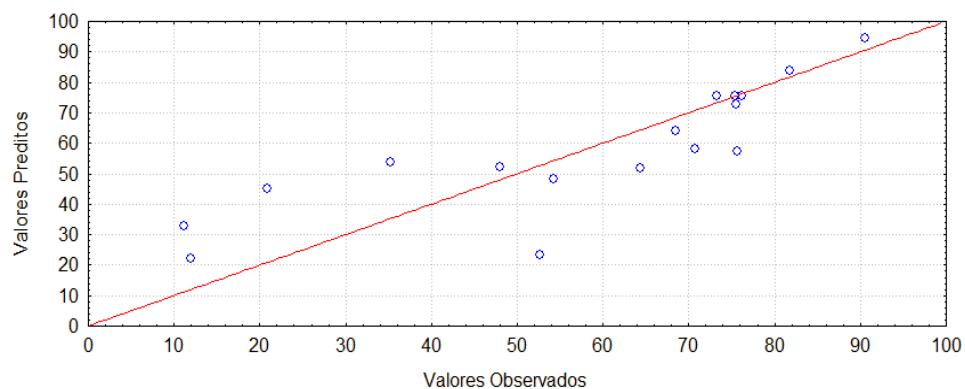


Figura 31: Relação entre os valores observados e os preditos pela Equação 6 – Pseudocaule tratado.

Da mesma forma que o emprego da amostra *in natura*, é possível observar que há dispersão considerável dos valores observados frente aos preditos. A ANOVA para esse planejamento está apresentada na Tabela 13.

Tabela 13: ANOVA para o planejamento do pseudocaule tratado.

| | Soma Quadrática | Grau de Liberdade | Média Quadrática | F _{calculado} |
|------------------|-----------------|-------------------|------------------|------------------------|
| Regressão | 9738,55 | 12 | 811,55 | 104,00 |
| Resíduo | 31,21 | 4 | 7,80 | |
| Total | 9769,76 | 16 | | |

O valor do F_{calculado} é de 104,00, enquanto que o F_{tabelado} é de 5,91. O valor do F_{calculado} é superior ao F_{tabelado}, dessa forma, o planejamento é válido. Para o planejamento com o pseudocaule tratado, o coeficiente de determinação obtido no tratamento estatístico foi de 0,668.

As superfícies que relacionam a remoção do Cr(III) às variáveis estudadas com o emprego do pseudocaule tratado estão apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34. Na Figura 32 está apresentada a superfície que relaciona o pH e a massa de pseudocaule acrescida, com a remoção do metal alcançada.

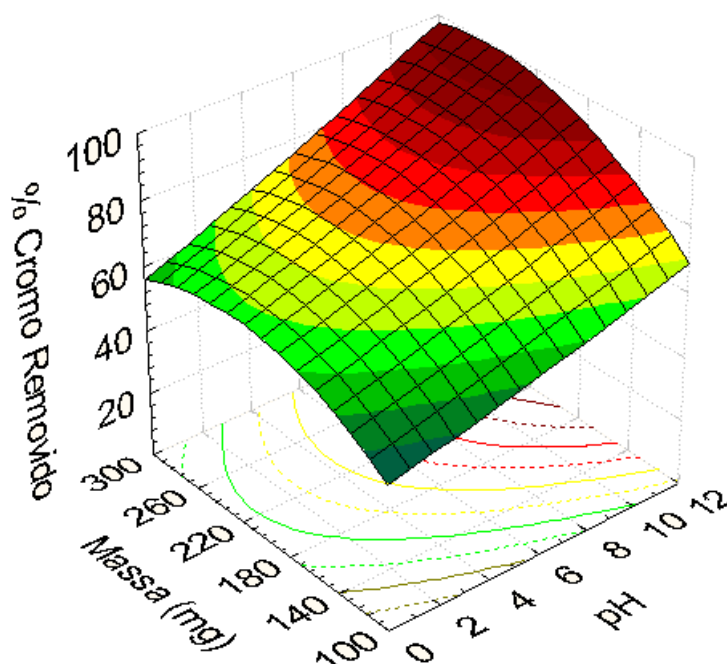


Figura 32: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x pH.

Assim como no emprego do bioissorvente *in natura*, as melhores respostas ocorrem em valores de pH elevados, na faixa entre 10 e 12. Da mesma forma, a remoção é atribuída ao fenômeno bioissorativo e à precipitação dos metais presentes na solução.

A fim de avaliar o poder bioissorvente do pseudocaule tratado na remoção do metal, analisou-se experimento 3, apresentado na Tabela 11, onde o metal encontra-se em meio ácido e não precipitado, alcançando valores de remoção superiores a 64%, demonstrando a atividade bioissorativa satisfatória do pseudocaule.

Na região de maior remoção, as massas do bioissorvente são superiores a 200 mg, assim como no planejamento anterior. O planejamento com o pseudocaule *in natura* estimou 100% de remoção na região de ótimo, igualmente com o pseudocaule tratado. A relação entre o pH, a concentração de Cr(III) inicial e a remoção final do Cr(III) está apresentada na superfície de resposta da Figura 33.

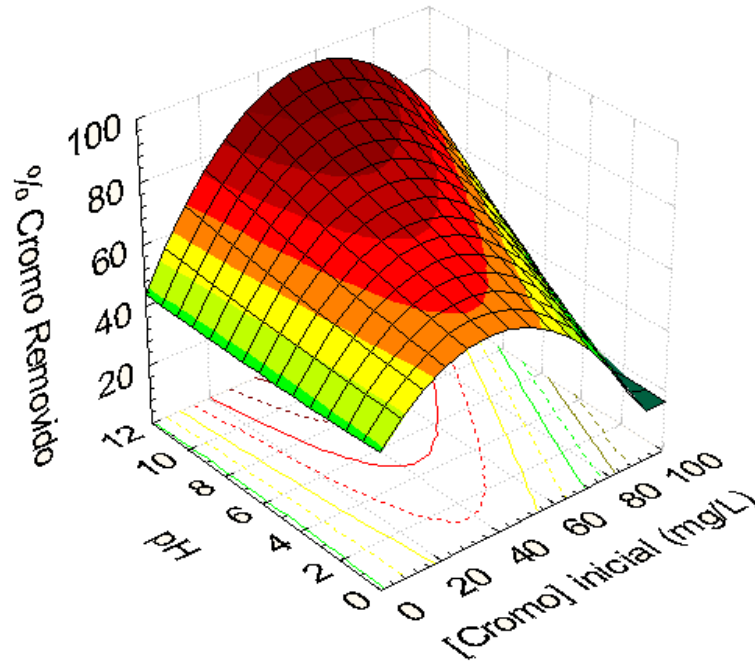


Figura 33: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III) no experimento fatorial 2^3 , na interação pH x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L^{-1}).

De acordo com a superfície apresentada na Figura 33, os valores de pH observados para melhor eficiência da remoção do metal estão compreendidos entre 10 a 12. As concentrações iniciais de Cr(III) na região de maior remoção do metal são, aproximadamente, entre 35 e 80 mg.L^{-1} . Entre 90 e 100 mg.L^{-1} , a remoção decresce bastante, possivelmente devido à saturação da superfície das biomassas. O pseudocaule tratado estimou uma remoção do cromo da solução próxima a 95%, nessa interação. O resultado foi muito semelhante ao obtido para o pseudocaule *in natura*.

Assim como na relação pH x Concentração de Cr(III) inicial, quando se relaciona a massa de bioissorvente *versus* a concentração inicial do Cr(III) presente na solução, observa-se que em concentrações muito altas, a remoção tem sua pior taxa, como visualizado nas Figuras 33 e 34.

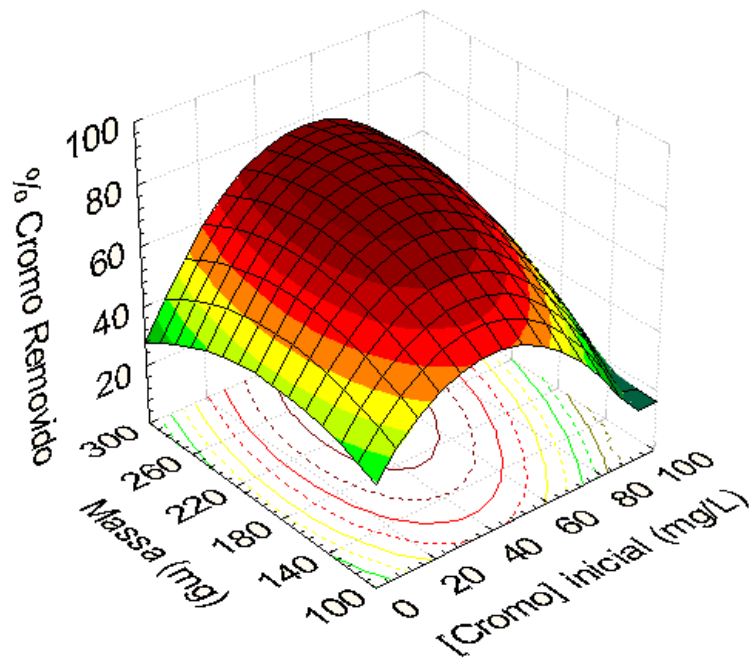


Figura 34: Superfície de resposta para a remoção de Cr(III), no experimento fatorial 2^3 , na interação Massa (mg) x Concentração inicial de Cr(III) (mg.L^{-1}).

O ponto ótimo de remoção ocorre na região de aproximadamente 30 a 70 mg.L^{-1} da solução de Cr(III) inicial e em massas de biossorvente superiores a 170 mg. A superfície apresentada na Figura 34 é a que possui as melhores respostas em regiões mais centrais da superfície. Quanto mais central a região de ótimo, mais preciso é o planejamento para avaliar aquelas variáveis.

6.3.4 Teste da ANOVA para definição do melhor biossorvente

Para avaliar a eficiência da biossorção entre os dois pseudocaules, e concluir qual deles removeu melhor o Cr(III), é realizado o teste da ANOVA para os experimentos. Na Tabela 14 estão apresentados os dados estatísticos para os resultados dos dois grupos.

Tabela 14: Dados estatísticos para todos os experimentos.

| Grupo | Contagem | Soma | Média | Variância |
|------------------|----------|---------|-------|-----------|
| <i>In natura</i> | 17 | 971,31 | 61,22 | 591,33 |
| Tratado | 17 | 1043,30 | 70,42 | 519,65 |

Porém, as condições para avaliar dentro do próprio grupo devem ser as mesmas, dessa forma, os únicos pontos em que isso ocorre são nos três pontos centrais, de ambos os planejamentos, e estão apresentados na Tabela 15. A ANOVA para os pontos centrais dos dois grupos está apresentada na Tabela 16.

Tabela 15: Dados estatísticos para os pontos centrais.

| Grupo | Contagem | Soma | Média | Variância |
|------------------|-----------------|-------------|--------------|------------------|
| <i>In natura</i> | 3 | 187,48 | 62,49 | 0,3664 |
| Tratado | 3 | 224,86 | 74,95 | 2,4354 |

Tabela 16: ANOVA para os pontos centrais de ambos os grupos.

| Fonte da variação | SQ | GL | MQ | F | p-valor | F_{crítico} |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|----------------------------|
| Entre grupos | 232,88 | 1 | 232,88 | 166,23 | 0,000209 | 7,71 |
| Dentro dos grupos | 5,60 | 4 | 1,40 | | | |
| Total | 238,48 | 5 | | | | |

Quando $F > F_{\text{crítico}}$ ou quando p -valor for menor que 0,05, a heterogeneidade é significativa. Quando a variância é heterogênea, deve-se obter o valor da DMS (diferença mínima significativa). No caso de serem apenas duas amostras, não é necessário calcular a DMS, obtendo-se a melhor das duas amostras apenas pela média das análises dentro do mesmo grupo (OLIVEIRA, 2008).

O grupo da amostra tratada apresenta maior valor de média (74,95), assim a remoção ocorre de forma mais efetiva com esse biossorvente, frente ao *in natura*, em que o grupo apresenta média igual a 62,49. Isso pode ser explicado porque o contato da biomassa com a água aquecida possibilitou maior relaxamento na organização das fibras, devido a solubilização de parte da lignina, permitindo uma superfície com mais espaçamento, apresentando um maior contato com a solução e o adsorvato; a solução consegue atingir regiões mais internas da superfície do biossorvente, devido os espaços obtidos após a ação do calor. Além disso, o contato da fibra com a água aquecida removeu óleos e graxas que recobriam partes da superfície.

6.4 Isotermas de Biossorção

Ainda que existam vários mecanismos envolvidos na biossorção, o tratamento geralmente utilizado para representar os dados de equilíbrio é na forma de isotermas de adsorção, que tem representado apropriadamente o equilíbrio destes sistemas. Nas isotermas de adsorção a relação de equilíbrio é estabelecida apenas entre as espécies químicas originalmente presentes na fase fluida, portanto, as espécies químicas liberadas pelo biossorvente não influenciam a concentração dos compostos adsorvidos. O modelo em monocamada de Langmuir e o modelo multicamada de Freundlich, particularmente para a biossorção, são os mais utilizados e que representam apropriadamente os dados de equilíbrio (PIETROBELLI, 2007).

Na Figura 35 é apresentada a isoterma para a biossorção do Cr(III), construída a partir de experimentos com o pseudocaule da bananeira tratado, uma vez que a remoção com esse biossorvente alcançou melhores resultados. O planejamento experimental sugeriu que as melhores taxas de remoção foram alcançadas em pH superior a 9. Porém, a fim de avaliar apenas a atividade do biossorvente na remoção, ausentando quantidades significativas de precipitação dos metais, o pH foi fixado em 6,0, com temperatura fixada em 298 K.

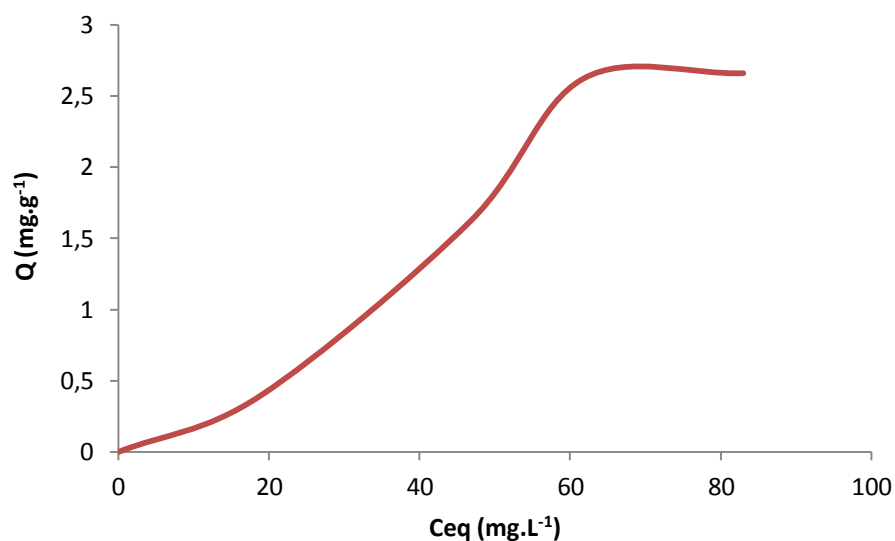


Figura 35: Isoterma de bioadsorção para o Cr(III) em solução aquosa, com o pseudocaule da bananeira tratado, pH=6,0, T=298 K.

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram empregados de acordo com as equações linearizadas. Os valores dos coeficientes de regressão (R^2) e dos parâmetros para as equações, obtidas neste trabalho, estão apresentadas na Tabela 17. Os valores dos coeficientes de regressão, R^2 , dão uma indicação da adequação dos dados experimentais aos modelos propostos; quanto mais próximo de 1,00 for o coeficiente, mais próximo dos valores preditos pelo modelo, os resultados estarão.

Tabela 17: Coeficientes de regressão e parâmetros das equações de isotermas de Langmuir e Freundlich.

| | R^2 | b | K_f | n | K |
|-------------------|-------|--------|-------|------|-------|
| Langmuir | 0,89 | 0,0036 | 12,82 | - | - |
| Freundlich | 0,83 | - | - | 0,76 | 0,101 |

De acordo com os valores apresentados na Tabela 17, a equação de Langmuir apresentou maior valor de regressão, modelando melhor os dados experimentais, revelando que a bioadsorção ocorreu com prevalência da formação de monocamada.

7. CONCLUSÕES

A remoção de Cr(III) em solução aquosa empregando o pseudocaulo de bananeira como bioissorvente foi avaliada nesse trabalho. A melhor forma de preparo do bioissorvente, bem como as melhores condições para a faixa de pH, concentração inicial do metal e a quantidade de bioissorvente acrescida determinaram os pontos ótimos para o processo adsorvativo. O balanço global da eficiência do processo foi positivo. As demais conclusões a partir dos resultados desse trabalho foram:

1. o emprego do pseudocaulo da bananeira como bioissorvente para avaliar a redução de parâmetros orgânicos não se mostrou adequado;
2. o pH_{zpc} encontrado foi de 5,7 para os pseudocaulos da bananeira estudados;
3. não foi possível observar diferenças nos grupos orgânicos presentes nos pseudocaulos *in natura* e tratado através da metodologia de F.T.I.R.;
4. o contato com a água aquecida solubilizou alguns componentes do pseudocaulo como nitrogênio, potássio e fósforo e lignina. O aquecimento promoveu a solubilização de parte desta última, e em função dessa redução, alteraram-se as concentrações de celulose e hemicelulose presentes;
5. as micrografias indicaram a não existência de superfície porosa significativa em ambas as amostras. Fato comprovado com testes realizados com ASAP;
6. o pH do meio foi fator significativo e demonstrou grande influência nos resultados. De acordo com as equações de modelagens obtidas para ambos os pseudocaulos, o aumento do pH favorece a remoção do Cr(III). Na faixa de maiores valores de pH avaliados neste trabalho, a remoção não pôde ser atribuída ao fenômeno bioissorvativo apenas, ela é resultado da atividade bioissorvativa e da precipitação do metal;
7. a quantidade de pseudocaulo acrescida foi fator de influência significativa, apresentando melhores resultados na remoção quando adicionadas em maiores massas, fato comprovado pelo sinal positivo na equação de modelagem;
8. a concentração inicial da solução contendo o íon Cr(III) foi variável significativa no processo, apresentando sinal negativo nas equações de modelagem obtidas para ambas as amostras. Mesmo com o sinal negativo, deve-se avaliar até qual valor de concentração do metal deve se chegar. Experimentos com concentrações muito baixas não apresentam valores de remoção mais satisfatórios provavelmente porque o adsorvato encontra-se muito diluído em solução;
9. a amostra do pseudocaulo tratado apresentou-se como melhor bioissorvente, frente ao *in natura*. Isso pode ser explicado, principalmente, porque o calor aplicado, possibilitou maior relaxamento na organização das fibras, devido a solubilização da lignina, acarretando em uma superfície com maior espaçamento entre as estruturas fibrosas, apresentando maior contato com a solução e o adsorvato. Além disso, a água aquecida provavelmente removeu óleos e graxas da superfície do bioissorvente;

10. a equação de isoterma que melhor modelou os experimentos foi a de Langmuir, revelando que a bioissorção ocorreu com a prevalência da formação de monocamada;
11. as remoções alcançaram valores muito significativos. Porém, não foram atingidos os valores limites de emissão, estabelecidos pela Resolução 357 do CONAMA/ Águas doces, salobras e salinas. As concentrações de metais avaliadas nesse trabalho foram elevadas, de forma que bioissorções seguidas vezes, como em reatores em série, podem ofertar resultados que se enquadrem nas legislações ambientais;
12. conclui-se que o pseudocaule da bananeira deve ter seu poder de bioissorção de íons Cr(III) avaliado quando as concentrações do metal forem menores que 10-5,7 mol/L, em solução. Em concentrações superiores a essa, o Cr(III) encontra-se quase que completamente precipitado, principalmente em valores de pH superiores ao pH_{zpc} da biomassa;
13. para a produção mundial de bananas de 95 milhões de toneladas/ano, são produzidos cerca de 60 milhões de toneladas/ano de pseudocaulas *in natura*, esses apresentam aproximadamente 82% p/p de água, que após secagem, obtêm-se por volta de 10,8 milhões de toneladas/ano de pseudocaule. De acordo com o melhor resultado (45 mg de Cr(III)/200 mg de pseudocaule) e com base na produção mundial de pseudocaulas, é possível propor que a biomassa proveniente de pseudocaulas de bananeira é capaz de tratar 2,43 milhões de toneladas/ano de Cr(III);
14. sendo o Brasil responsável por 7,6% dessa produção, é possível tratar aproximadamente 185 mil toneladas/ano de Cr(III). A produção nacional de Cr(III), em 2011, foi de 271 mil toneladas. Se todo o Cr(III) produzido fosse descartado em efluentes aquosos, a presente metodologia permitiria tratar 63% desse total (DNPM, 2013).

SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Diante dos resultados encontrados, propõem-se como sugestões:

1. avaliar a biossorção com o pseudocaule da bananeira para o Cr(VI), uma vez que os compostos desse metal, independentes do pH, não se apresentam em solução aquosa na forma de hidróxido (se apresentam como cromatos, dicromatos e ácido crômico);
2. avaliar o emprego do pseudocaule da bananeira na remoção de outros metais pesados (níquel, chumbo e zinco) isolados e misturados, para avaliar a remoção em condições de competição entre os íons metálicos, com valores de intervalos menores para as variáveis definidas no Planejamento Experimental;
3. realizar a biossorção, com o pseudocaule, combinada com outros processos empregados no tratamento de efluentes líquidos, como a flotação, e avaliar se a concentração final se enquadra nos limites expressos na Resolução 357 do CONAMA;
4. avaliar o emprego em colunas de adsorção *scale up*, combinadas ou não com carvão ativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFAYA, A. A. S.; ALFAYA R. V. S.; GUERRA, A. R.; CRUZ, M. A. R. F. **Farinha da casca da banana: um biossorvente para metais pesados de baixo custo.** Disponível em: < <http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0837-1.pdf>>. 2002. Acesso em 04 março 2012.
- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo.** Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia). Universidade Federal do Paraná. 2005.
- ALVES, R. E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução.** Dissertação de mestrado (Instituto de Química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. 2011.
- ARRUDA, M. A. Z. ; TARLEY, C. R. T. **Aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.** Revista Analytica. v 4. p 25-31. 2003.
- ATKINS, P.; **Físico-Química**, v I e III. 7 Ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2003.
- BARROS, M. T. L.; BRAGA, B.; CONEJO, J. G. L.; EIGER, S.; HESPANHOL, I.; JULIANO, N.; MIERZWA, J. C.; NUCCI, N.; PORTO, M.; SPENCER, P.; **Introdução à engenharia ambiental.** 2 ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo. 2005. 318 p.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F., AVILA, P. **Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas**, CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo. 1 ed. Madri, 185 p. 2001.
- BIAZON, C. L. Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase **sólida de *flavours* de cerveja.** Dissertação de Mestrado (Instituto de Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2008.
- BILBA, K.; ARSENE, A. M.; OUENSANGA, A. **Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observation.** Bioresource technology, v 98. p 58-68. 2007.
- BOHNEM, H.; SILVA, L. S.; SILVA, L. P. **Componentes da parede celular e digestibilidade *in vitro* de palha de arroz (*Oryza sativa*) com diferentes teores de silício.** Revista Ciência Rural. v 35, n 5. Santa Maria, Rio Grande do Sul. Set-Out 2005.
- BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; W. B.; H. U. **Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.** Revista Analytica, v 8. Ago-Set, 2005.
- BRADY, J. M.; TOBIN, J.M. **Adsorption of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass: Characterization Studies.** Enzyme Microbial Technology, n 16. 1994.
- BRASIL. NORMA ABNT-NBR 10004/ RESÍDUOS SÓLIDOS. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, 1987. 2004.
- BRASIL. CONAMA. **Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional.** Resolução n. 20. 1986. p 72-77. 2005.
- CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico,** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 1997.

- CEPA. Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. **Banana**. Disponível em: <http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/banana/Banana_310709.pdf>. 2009. Acesso em 05 março 2012.
- CHATTOPADHYAYA, M. C.; KUSHWAHA, A. K.; GUPTA, N. **Kinetics and thermodynamics of malachite Green adsorption on banana pseudo-stem fibers**. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. v 3. p 284-296. 2011.
- CHAVES, J.A.P. et al. **Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre a quitosana**. Revista Química no Brasil. n 2. p 37-40. 2008.
- CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais em galvanoplastia por troca iônica**. Dissertação de Mestrado (Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Universidade de São Paulo. 2001.
- CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1 ed. Editora da USP, São Paulo. 1981.
- COELHO, G. L. V.; MENDES, M. F.; FREITAS, A. F. **Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents**. Journal Chem. Thermodynamics. Dez, 2006.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. **Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v 5, n 1-2. p. 19-24, 2000.
- COUSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering – Particle technology and separation processes**. v 2. 4 ed. Editora Butterworth Heinemann, Oxford-Inglaterra. 1991.
- COUTINHO, F. M. B.; TEIXEIRA, V. G.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Revista Química Nova. v 24, n 6. São Paulo. Nov-Dez 2001.
- CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Progress in Polymer Science. n 30, p. 38-70, 2005.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica**. 2008. Visão Acadêmica, Curitiba. v 9, n 1. Jan – Jun/2008.
- DNPM – **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Disponível em: <https://sistemas.bnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7384>. Acesso em: 01 de abril de 2013.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Banana**. Acesso em 21 março 2012. Disponível em:<<http://faostat.fao.org/banana>>. 2009.
- FELIX, A. A. **Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos**. Dissertação de Mestrado (Ciência de Materiais). Universidade do Estado de São Paulo, Ilha Solteira. 2009.
- FERNANDES, M. S. (ed.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência de Solo. 432p. 2006.
- FILEP, G., **Soil chemistry**, Processes and constituents, Budapeste: Akadémiai Kiadó. 1999.
- FOUREST, E.; VOLESKY, B., **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans***, Environmental Science & Technology, v 30, p. 277-282, 1996.
- FREITAS, V. P.; TORRES, M. I. M.; GUIMARÃES, A. **Humidade Ascensional**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP. Lisboa, 2008.

- GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas**. Dissertação de mestrado (Ciências Agrárias). Universidade de São Paulo, Lorena. 2010.
- HASHIM, M. A. & CHU, K. H. **Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds**, Chemical Engineering Journal, v 97. 2004.
- HENLEY, E.J. & SEADER, J.D. **Separation process principles**. John Wiley & Sons Inc., New York. 1998.
- HINES, A. L. & MADDOX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. Prentice-Hall PTR, New Jersey. 1985.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4 ed. Segrac, Rio de Janeiro. 2005. 932 p.
- KLEIN, A. K., **Cromatografia iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. Trabalho de conclusão de curso em Química Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Manual didático. Engenharia Florestal. 3 ed. Universidade Federal do Paraná. 2005.
- MACEDO JÚNIOR, G. L.; ZANINE, A. M.; BORGES, I.; PÉREZ, J. R. O. **Qualidade da fibra para a dieta de ruminantes**. Revista Ciência Animal. n 17, p. 7-17. 2007.
- MATHEICKAL, J.T.; YU, Q.; WOODBURN, G.M. **Biosorption of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Marine Alga *Durvillaea potatorum***. n 33. Water Research, 1999.
- MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica**. Química Nova. v 31, n 6. São Carlos, 2008.
- MARTINS, L. F. **Caracterização do complexo celulásico de *Penicillium echinulatum***. Dissertação de Mestrado (Instituto de Química). Universidade Federal do Paraná. 2005.
- MAXWELL. **Revisão Bibliográfica**. Material disponível pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: < http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/4325/4325_4.PDF > . Acesso em 12 de out 2012.
- MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C. A.; MORAES, C. P. **Teores de lignina e celulose em plantas de cana-de-açúcar em função da aplicação de maturadores**. Planta Daninha. v 30, n 1. Viçosa. Jan-Mar, 2010.
- MERTZ, W. **Chromium occurrence and function in biological systems**. Physiolog. Reviews, v 49, 1969.
- MONTANHER, S. F., **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Estadual de Maringá, Paraná. 2009.
- MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. **Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis**. Revista Árvore. v 29, n 3. Viçosa, Minas Gerais. 2005.
- NETO, S. P. S.; GUIMARÃES, T. G. **Evolução da cultura da banana no Brasil e no mundo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2011. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/noticias/artigosmidia/publicados/287/>>. Acesso em: 05 de março de 2011.
- OLIVEIRA, A. F. G. **Testes estatísticos para comparação de médias**. Revista Eletrônica Nutritime. V 5, n 6. p 777-788. Nov/ dez 2008.
- OLIVEIRA, R. **Biossorção de cromo (VI) utilizando cascas de jabuticaba**. Trabalho de Conclusão de Curso de Química. UTFPR. Pato Branco. 2011.

- PAGNANELLI, F., ESPOSITO, A., TORO, L., VEGLIO, F. **Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical modelo.** Water Research. v 37. 2003
- PANTSAR-KALLIO, M. ; MANNINEN, P.K.G, **Speciation of chromium in aquatic samples by coupled column ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry.** Analytic Chim. Acta. v 318. 1996.
- PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela macrófita *Egeria densa*,** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Paraná. 2007.
- PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Apostila eletroquímica aplicada e corrosão. UFPR. 2010.
- RAPOPORT, A. I.; MUTER, O. A., **Biosorption of hexavalent chromium by yeasts,** Process Biochemistry. v 30, n 2. p. 145-149. 1995.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma estratégia sequencial de planejamentos.** 1 ed. Editora Casa do Pão. 2005.
- RODRIGUES, G. M. **Apostila de análise instrumental.** UFMG. 2009.
- ROMANIELO, L. L.; RESENDE, M. M.; OLIVEIRA, F. M. V.; LISBOA C. F. **Avaliação do uso de bagaço de cana na adsorção de proteína e lactose do soro de leite.** Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2009.
- RUBIO, J, SCHNEIDER & I. A. H. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas.** XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida. 2003.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes,** John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SALIBA, E. O. S; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. **Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química.** Revista Ciência Rural. v 31, n 5. p. 917-928. Santa Maria, Rio Grande do Sul. 2001.
- SANTOS, K. C. R. **Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos.** Dissertação de Mestrado (Instituto de Química), Universidade Estadual do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro. 2008.
- SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. M. **Banana trunk fibers as an efficient biosorbent for the removal of Cd(II), Cu(II), Fe(II) and Zn(II) from aqueous solutions.** Journal. Chil. Chem. Soc. v 55, n 2. 2010.
- SCHIEWER, S., VOLESKY, B. **Modeling of proton-metal ion Exchange in biosorption.** Environmental Science & Technology. v 29, n 12. 1995.
- SCHULTZ, M. S.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, E. P. **Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante têxtil vermelho Remazol 5R.** Caderno de Pesquisas. v 16, n 2. São Luís. 2009.
- SEAGRI. Secretaria de Agricultura da Bahia. **A cultura da banana.** Disponível em: <<http://www.seagri.ba.gov.br/banana1.htm>>. Acesso em 24 de abril 2012.
- SEKHAR, S.C., THAM, K.W., CHEONG, K.W. **Indoor air quality and energy performance of air-conditioned office buildings in Singapore.** v 13. Indoor Air, 2003.
- SHARMAD, D. C.; FOUREST, C. F., **Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss pet.** v 27, n 7. p 1201-1208. 1993.
- SHAW, D. J. **Colloid & Surface Chemistry.** 4 ed. Butterworth Heinemann, Oxford-Inglaterra. 298p. 1992.
- SILVA, D. J. & QUEIROZ, A. C.; **Análises de Alimentos – Métodos Químicos e Bioquímicos.** 3 ed. Editora UFV, Viçosa-Minas Gerais. 235p. 2004.

- SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons Cromo(III) e Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado. UNICAMP. 2001.
- SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, F. M. **Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*)**. Caderno de Pesquisas. v 17, n 3. São Luís. 2010.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KEIMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc. Nova York. 2005.
- SOUZA JUNIOR, A. A.; FREITAS, S. S.; PETACCI, F. **Avaliação de Taboa como adsorvente natural para remoção de corantes orgânicos de meio aquoso**. Disponível em: <
http://www.sbpcnet.org.br/livro/63ra/conpeex/pibic/trabalhos/AMAURI_A.PDF>. Acesso em 06 maio 2012.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J. & BOHNEN, H. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. (Boletim técnico de solos, 5). Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 188p. 1995.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Revista Química Nova. v 24, n 6. São Paulo. 2001.
- VAQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. 2008. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2008.
- VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. CRC Press Inc., Boston. 396 p. 1990.
- VOLESKY, B.; PRASETYO, I., **Cadmium removal in a biosorption column**, Biotechnology and Bioengineering. v 3, n 11. p. 1010-105. 1994.
- VOLESKY, B. **Hydrometallurgy**. v 59. CRC Press Inc., Boston. p. 203-216. 2001.