

## II-1317 - ADSORÇÃO DE $Fe^{+2}$ , $Cu^{+2}$ E $Zn^{+2}$ POR FARELO DE PSEUDOCAULE DE BANANEIRA

### **Brayam Luiz Batista Perini<sup>(1)</sup>**

Gerente de Licenciamento Ambiental da Secretaria de Meio Ambiente de Joinville (SAMA). Professor da Universidade SENAI-SC. Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR). Mestre em Engenharia de Processos pela Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE). Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### **Samara Hofmã da Silva<sup>(2)</sup>**

Coordenadora I da SAMA. Engenheira Sanitarista e Ambiental pela UNIVILLE. Mestre em Engenharia de Processos pela UNIVILLE.

### **Ozair Souza<sup>(2)</sup>**

Professor no Programa de Mestrado em Engenharia de Processos na UNIVILLE. Engenheiro Químico pela Universidade do Sul de Santa Catarina. Mestre e Doutor em Biotecnologia pela Universidade de São Paulo (USP)

### **Sandra Helena Westrupp Medeiros<sup>(2)</sup>**

Professora no Programa de Mestrado em Engenharia de Processos na UNIVILLE. Engenheira Química pela Fundação Universidade Regional de Blumenau. Mestre em Engenharia Química pela UFSC. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

**Endereço<sup>(2)</sup>:** Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE - Programa de Mestrado em Engenharia de Processos -, Rua Paulo Malschitzki, 10 - Bairro Bom Retiro - Joinville/SC - CEP: 89201-972 - e-mail: [samarahofmadasilva@gmail.com](mailto:samarahofmadasilva@gmail.com)

## **RESUMO**

A região nordeste de Santa Catarina contribui com a maior produção de banana do estado e, consequentemente, gera uma grande quantidade de resíduos dessa cultura, sendo a maior parte o pseudocaule de bananeira (três quartos). Resíduos agroindustriais, como o pseudocaule de bananeira, podem ser usados na remoção de metais pesados de águas residuais. Os metais pesados ocorrem na natureza, porém, também podem advir de fontes antrópicas como as indústrias de galvanoplastias uma das principais fontes destes elementos e que têm encontrado dificuldades na sua remoção usando métodos convencionais disponíveis devido sua capacidade de bioacumulação no ambiente. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade de adsorvente obtido a partir do pseudocaule de bananeira para adsorção de metais pesados de efluente galvânico. O pseudocaule de bananeira, desidratado e moído, foi usado nos ensaios de adsorção com solução sintética com os íons metálicos  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  e  $Fe^{+2}$  separados, sem misturá-los, para as condições operacionais que obtiveram os melhores resultados na literatura ( $100 \text{ min}^{-1}$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $6 \text{ g/L}$  de adsorvente), e foi verificada a maior remoção destes íons para valores de pH em torno de 5,0. Nos ensaios individuais para determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo, verificou-se que a remoção dos metais ocorreu com mais intensidade entre 10 e 12 horas e o tempo de adsorção mais adequado para todos foi considerado em 12 horas, no que se obteve capacidades de adsorção de zinco, cobre e ferro de  $4,14 \pm 0,37 \text{ mg/g}$ ,  $2,24 \pm 0,1 \text{ mg/g}$  e  $3,49 \pm 0,53 \text{ mg/g}$ , respectivamente. Após os ensaios prévios, testou-se concentrações variadas de pseudocaule na adsorção dos metais (2, 6, 10, 25 e 50 g/L), tendo sido encontrada a dosagem ideal de adsorvente em 10 g de adsorvente por litro de solução unimetalica. Foram construídas as isotermas de adsorção para cada um dos metais, que foram ajustados para os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor descreveu o processo de adsorção foi o modelo de Langmuir que apresentou coeficientes de determinação de 0,9979, 0,9848 e 0,9957 para zinco, cobre e ferro. As capacidades máximas de adsorção calculadas por este modelo foram de  $8,78 \text{ mg/g}$  para  $Zn^{+2}$ ,  $9,1 \text{ mg/g}$  para  $Cu^{+2}$  e  $8,40 \text{ mg/g}$  para  $Fe^{+2}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Metais Pesados, Pseudocaule de Bananeira, Efluente Industrial, Resíduos Agroindustriais.

## INTRODUÇÃO

A precipitação química, osmose reversa, eletrocoagulação, ultrafiltração, extração por solvente e adsorção são técnicas disponíveis para remoção de metais pesados de águas residuais, (AHMARUZZAMAN, 2011). Bagali et al. (2017) citou que adsorção é muito empregada por representar um processo de fácil operação e possibilitar o uso de matérias-primas de baixo custo quando comparada aos demais métodos de tratamento.

O emprego de resíduos agrícolas como cascas, sementes, folhas e bagaços, como adsorventes têm sido investigados por vários pesquisadores (BAGALI et al., 2017; SAXENA et al., 2017; CASQUEIRA; LIMA, 2013) devido sua capacidade de sequestrar íons metálicos de soluções aquosas com alta eficiência. Todavia, conforme salientado por Oliveira (2016), esses adsorventes, com ou sem metais sequestrados, também são fontes de contaminação ambiental quando não devidamente destinados ou tratados.

Conforme a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI, em seu relatório técnico (EPAGRI/CEPA, 2019), em 2017 o Estado produziu 732,2 mil toneladas de bananas, sendo 85% da espécie *Musa Cavendish*, principalmente as variedades nanica e nanicão, e 15% do grupo Prata (variedades prata e prata-anã, etc.). De acordo com a APEC (2019), nessa safra, a microrregião de Joinville produziu cerca de 349,7 mil toneladas da fruta. Souza et al. (2010), estima que para cada tonelada de bananas nanica colhidas são gerados em torno de quatro toneladas de resíduos agrícolas, sendo o pseudocaule correspondente a três quartos de toda essa biomassa úmida residual. Portanto, é possível estimar para a safra de 2017/2018, a geração de cerca 1,1 milhão de toneladas de massa úmida de pseudocaule de bananeira apenas para a microrregião de Joinville.

Segundo caracterização realizada por Bagali (2017), o pseudocaule é um material lignocelulósico, formado principalmente por lignina, celulose, hemicelulose que apresentam diferentes grupos funcionais disponíveis na superfície, tais como carbonila (-CO), hidroxil (-OH) e carboxil (-COOH), apontados como os principais sítios ativos para a adsorção (CASQUEIRA; LIMA, 2013).

Na busca de explorar os recursos naturais disponíveis na região de Joinville (SC) e encontrar uma alternativa viável e atrativa para o tratamento de efluentes de indústrias contendo metais pesados, o atual estudo identificou o pseudocaule de bananeira como uma potencial biomassa para uso como adsorvente de metais pesados como o  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ .

## OBJETIVOS

Avaliar a potencialidade do uso do farelo do pseudocaule de bananeira na adsorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ . Os objetivos específicos foram estabelecer o pH, concentração de adsorvente e tempo de adsorção mais apropriados para o processo e, construir as isotermas de adsorção a fim de avaliar o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de adsorção para três diferentes tipos de adsorvato ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ ). Todos os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de mistura reacional (mistura sintética) com temperatura de 30°C, sob agitação constante de 100  $\text{min}^{-1}$  em agitador orbital (shaker) da marca CERTOMAT® S.

### 1 - PREPARO DO ADSORVENTE

Foi utilizado como adsorvente (muitas vezes citado como biossorvente) o farelo de pseudocaule de bananeira obtido de resíduo agrícola coletado em plantações de bananeiras da microrregião de Joinville. A obtenção do farelo foi realizada conforme proposto por De Souza et al. (2017).

O pseudocaule de bananeira foi inicialmente cortado em tamanho aproximado de 60 cm e separado em suas camadas de bainha foliar. As bainhas foram cortadas em tiras de aproximadamente 3 cm de largura, e

prensadas em prensa de rolos, marca Hidro-Industrial, duas vezes. A primeira com uma distância entre os rolos de 6 mm e, a segunda, 3 mm. O caldo extraído foi descartado juntamente com outros resíduos líquidos do laboratório e o bagaço resultante da prensagem foi cortado em pedaços de  $\pm 10$  cm de comprimento e desidratado em secador de bandejas marca COEL HW 500 com convecção forçada (velocidade do ar na entrada do secador de 2,6 m/s e na câmara de secagem igual a 0,22 m/s), a 60 °C durante 24h, conforme estabelecido por Liebl (2015) apud de Souza (2017).

O adsorvente seco foi, então, moído em moinho de facas Solab com rotação de 1750 rpm até tamanho máximo das partículas de 30 mesh (0,595 mm), conforme Figura 1.



**Figura 1: Preparo do adsorvente (farelo de pseudocaule de bananeira).**

## 2 - PREPARO DAS SOLUÇÕES DE $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ E $\text{Fe}^{+2}$

As soluções aquosas isoladas dos íons metálicos  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  e  $\text{Zn(II)}$  foram preparadas a partir dos seguintes produtos comerciais da Êxodo Científica: sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), peso molecular (P.M.) 249,68 g/mol, teor de pureza 98%, sulfato de ferro hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), P.M. 278,01 g/mol, 63% de pureza, e cloreto de zinco anidro ( $\text{ZnCl}_2$ ), P.M. 136,3 g/mol com teor de pureza de 85%.

As concentrações dos adsorvatos planejadas para cada um dos ensaios foram obtidas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg/L do respectivo íon.

## 3 – ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nestes testes foram avaliadas as seguintes variáveis: pH, tempo de contato ou de processo e concentração de adsorvente no meio.

No primeiro ensaio, para estabelecer o pH mais adequado para a adsorção dos íons avaliados, foram realizados ensaios em pH 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 para cada um dos metais avaliados durante 12 horas. Nessa faixa de pH encontram-se os valores específicos relatados por Sathasivam e Haris (2010).

Para determinar o tempo de processo onde ocorre, teoricamente, o equilíbrio entre o adsorvato presente no meio líquido e o adsorvato retido no adsorvente, foram realizados ensaios cinéticos com meio aquoso contendo cada um dos íons avaliados e 6 g/L de farelo de pseudocaule de bananeira (CASQUEIRA; LIMA, 2013). O tempo de adsorção foi de 24h, sendo retiradas amostras a cada 2h de processo. pH ajustado em 5,0.

A concentração de íon metálico nestes ensaios foi fixada em 50 mg/L, conforme alguns estudos que simularam a remoção dos metais em destaque em soluções sintéticas (MOREIRA, 2008; BAGALI, 2017).

O efeito da concentração de adsorvente foi determinado em ensaios com pH 5,0 e 12h variando-se apenas as concentrações de farelo de pseudocaule em 2 g/L, 6 g/L, 10 g/L, 25 g/L e 50 g/L para se avaliar o efeito de altas concentrações de adsorvente na remoção dos metais.

A capacidade de adsorção ( $q$ ), expressa em massa de íons metálicos (mg) adsorvidos por massa seca de adsorvente (g), e a eficiência de adsorção ( $R$ ), ou porcentagem de adsorção foram calculadas de acordo com as equações 1 e 2:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad \text{equação (1)}$$

$$R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

Onde,

$C_o$  – concentração inicial do íon no meio reacional (mg/L)

$C_f$  – concentração do íon no meio no tempo final de reação (mg/L)

$m$  – concentração de adsorvente (em massa seca) no meio reacional (g/L)

$V$  – volume da mistura reacional (L)

#### 4 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Esses experimentos foram planejados a fim de estabelecer as isotermas de adsorção para cada um dos íons avaliados. As isotermas foram comparadas com os conhecidos modelos de Langmuir e Freundlich a fim de determinar a concentração de equilíbrio dos íons ( $C_e$ ) e as capacidades máximas de adsorção ( $q_{max}$ ). Para isso, além da concentração de 50 mg/L de íons utilizada nos ensaios subsequentes, foram adicionadas as concentrações de 10, 100, 200 e 300 mg/L de maneira a determinar  $q_{max}$  para 10 g/L do adsorvente farelo de pseudocaule de bananeira (concentração em que se obteve maior remoção dos íons metálicos nos ensaios prévios).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção é restrita a uma monocamada e que ocorre em uma superfície homogênea, portanto, a energia independe do número de sítios disponíveis (ZHANG et al., 2014). A equação 3 é usada para representá-lo:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{equação (3)}$$

Onde,

$C_e$  – concentração de equilíbrio, obtida como concentração residual de metal no fim de cada ensaio (mg/L)

$q_e$  – quantidade de íons metálicos bioadsorvidos (mg/g)

$q_{max}$  – quantidade máxima de íons metálicos bioadsorvidos por grama de biomassa para formar uma monocamada completa (mg/g)

$b$  – constante de Langmuir de adsorção (L/mg)

Esta equação é rearranjada para sua forma linear a fim de se obter os valores de  $b$  e  $q_{max}$  graficamente, conforme mostrado pela equação 4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}C_e}$$

equação (4)

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o fator de separação ( $R_L$ ). Este valor foi calculado utilizando a equação 5, em que  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato mais alta na solução.

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)}$$

equação (5)

O modelo de Freundlich (equação 6) foi desenvolvido para superfícies heterogêneas, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas, ou seja, considera a interação com as moléculas de adsorvato em multicamadas (Bagali et al., 2017).

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

equação (6)

Onde,  $K_f$  ( $\text{mg/g(L/mg)}^{1/n}$ ) é a constante de Freundlich e indica a capacidade do adsorvente em reter o adsorbato, quanto maior a capacidade máxima, maior o  $K_f$ .  $1/n$  (adimensional) é uma medida da intensidade de adsorção.

A forma linear desta equação é comumente usada aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação, conforme equação 7:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

equação (7)

## 5 – MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram retiradas amostras dos efluentes nos tempos inicial ( $t_0$ ) e final ( $t_f$ ) de cada um dos ensaios de adsorção realizados e, de maneira periódica dos ensaios cinéticos. O valor de  $t_f$  específico a cada mistura adsorvente/adsorvato foi estabelecido a partir dos respectivos ensaios cinéticos.

Todas as amostras foram coletadas em triplicata. Cada amostra correspondeu a um frasco de Erlenmeyer, que foi posteriormente descartado do ensaio.

Foram determinados os valores de pH e as concentrações dos íons em estudo. Para o pH foi empregado pHmetro de bancada 94V Q400AS Quimis. Para as determinações das concentrações dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  foram empregados métodos colorimétricos utilizando kits comerciais fornecidos pela empresa Hach®. As leituras das absorvâncias foram feitas em espectrofotômetro Hach DR4000-U e as concentrações iônicas foram calculadas a partir das Equações 8, 9 e 10, respectivamente, definidas a partir de curvas de calibração previamente estabelecidas.

**(Cobre):  $Y=0,1197X + 0,4175$  ( $R^2 = 0,9271$ )** equação (8)

**(Zinco):  $Y = 0,581X + 0,23$  ( $R^2 = 0,9813$ )** equação (9)

**(Ferro):  $Y= 0,0988X + 0,1555$  ( $R^2 = 0,9904$ )** equação (10)

As diferenças observadas entre os resultados obtidos nos experimentos foram avaliadas pelo teste Q de Dixon e pelo método ANOVA com teste de Tukey para  $P < 0,05$  empregando o programa computacional Origin 2018.

## RESULTADOS

- Efeito do pH inicial no processo de adsorção

A variação da quantidade adsorvida de cada íon metálico em função do pH inicial da solução pelo farelo de pseudocaule de bananeira é apresentada na figura 2.

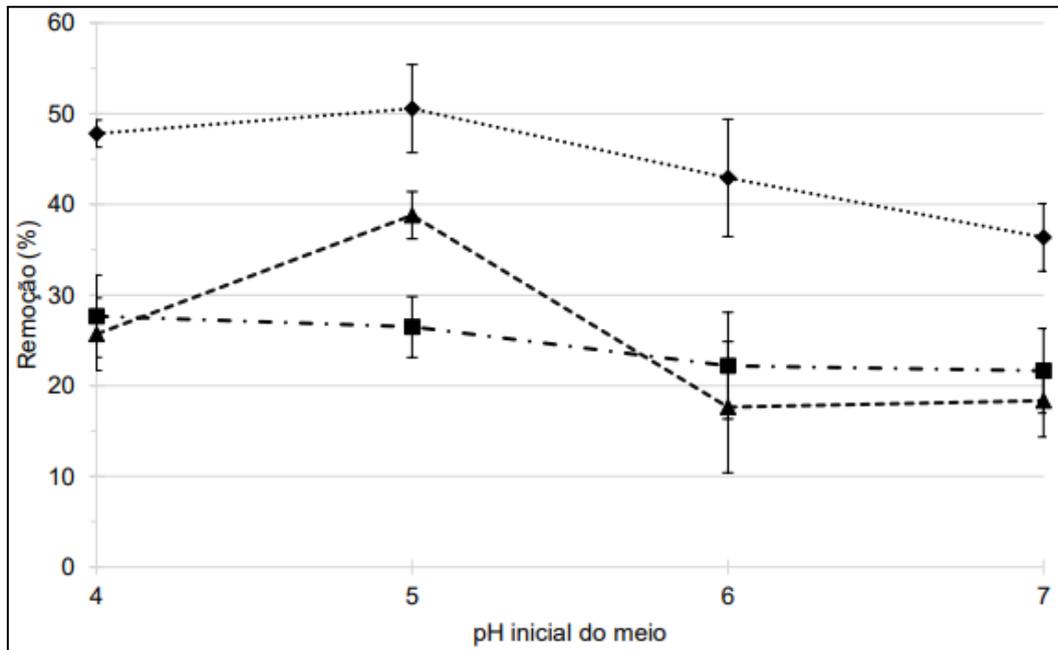


Figura 2: Influência da variação de pH nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> (- • - - • -), Zn<sup>2+</sup> (••••♦••••) e Fe<sup>2+</sup> (---▲---), usando farelo de pseudocaule de bananeira como adsorvente.

Os resultados mostraram que para o íon de cobre (II), o aumento no valor de pH pouco influenciou no seu percentual de remoção. Já para os íons dos metais ferro e zinco a remoção é favorecida pelo aumento do valor de pH da solução até o pH 5.

Esses resultados estão de acordo com os citados na literatura. Zhang e colaboradores (2014) em seu experimento utilizaram cinza da casca de arroz para remoção de íons de Fe(II) e Mg(II) de solução aquosa e verificaram ao variar o pH de 1 à 8 que a remoção destes íons metálicos aumentou mais que o dobro, conforme o pH foi elevado de 1 para 4 para Fe(II), e de 2 para 5 para Mg(II). Os autores explicam em seu estudo que esse fenômeno pode, em partes, se dar devido à em valores de pH elevados, as superfícies do biossorvente ficam mais carregadas negativamente e atraem íons metálicos com cargas positivas, causando assim a absorção na superfície do biossorvente. No entanto, isso acontece até certo ponto, pois a eficiência de biossorção diminui após atingir o limite máximo de biossorção, que ocorrer por conta da formação de complexos hidroxilados solúveis dos íons metálicos e sua natureza ionizada. Além disso, em níveis de pH mais altos, estes íons seriam convertidos em suas formas de hidróxido e seriam precipitados.

De acordo com Gupta et al. (2021), um pH moderado é adequado para a remoção de íons de metais pesados porque a superfície sorvente é desprotonada, resultando em um aumento de locais carregados negativamente.

Sendo assim, optou-se por utilizar o valor de pH ajustado em 5 nos demais procedimentos experimentais. É válido destacar que, como o objetivo deste trabalho é propor um adsorvente eficiente para redução de metais pesados de efluente industrial e possibilitar seu lançamento em corpos receptores em conformidade a legislação aplicável, o uso dessa faixa de pH facilitaria seu ajuste para o descarte final.

- Determinação do tempo de equilíbrio para o processo de adsorção

A determinação do tempo de contato entre as duas fases (fase sólida - adsorvente e fase líquida fase - solução aquosa contendo os íons metálicos estudados) necessário para atingir o estado de equilíbrio possui muita significância para o processo de adsorção, especialmente quando se busca a implementação deste processo para o tratamento de efluentes industriais, uma vez que um tempo de contato longo pode aumentar os custos do processo de adsorção pelo resíduo agrícola, porém um valor muito baixo deste parâmetro pode levar a uma diminuição drástica na eficiência do processo. O estudo do efeito do tempo de contato na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  pelo adsorvente em estudo está representado na figura 3.

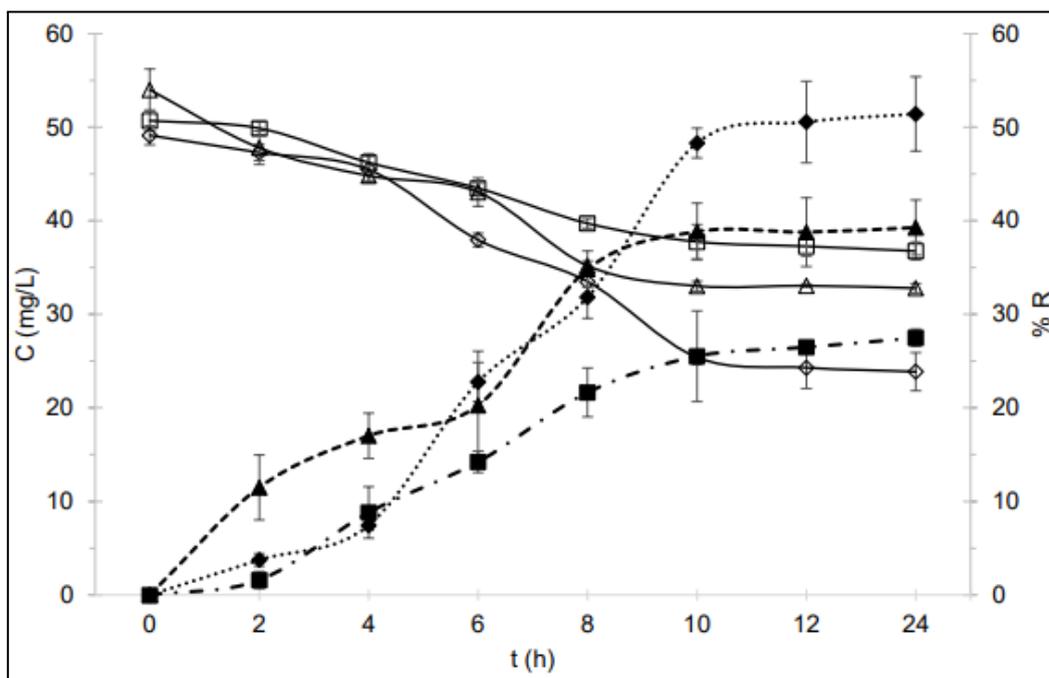


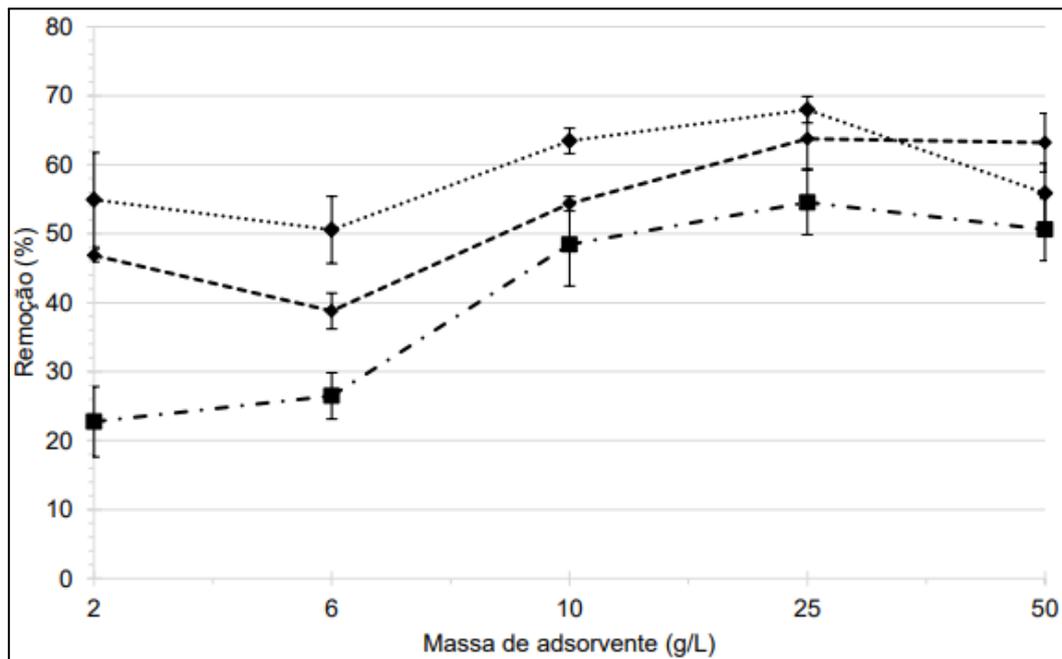
Figura 3: Variação da concentração iônica (C) de íons  $\text{Cu}^{+2}$  (—■—),  $\text{Zn}^{+2}$  (—◆—) e  $\text{Fe}^{+2}$  (—▲—), em função do tempo de adsorção e respectivas eficiências de adsorção (%R) ( $\text{Cu}^{+2}$  (- - ■ - -),  $\text{Zn}^{+2}$  (.....◆.....) e  $\text{Fe}^{+2}$  (---▲---).

Através da figura 3, nota-se que os valores de eficiência de adsorção do pseudocaule de banana para os metais em estudo aumentam, à medida que aumenta o tempo de contato da biomassa com a solução do metal sob agitação, até próximo às 10h de operação, mantendo-se praticamente constantes a partir das 12h.

Analisando as curvas de adsorção para o tempo de equilíbrio é possível observar que em  $t=12\text{h}$  a maior eficiência de adsorção do farelo de pseudocaule ocorreu com o  $\text{Zn}^{+2}$  com a remoção de  $50,55 \pm 4,36\%$ . Respectivamente, foram de  $26,48 \pm 0,08\%$  para o  $\text{Cu}^{+2}$  e de  $38,79 \pm 3,67\%$  para o  $\text{Fe}^{+2}$ . As capacidades de adsorção do processo (q) foram calculadas em  $4,14\text{ mg/g}$ ,  $2,24\text{ mg/g}$  e  $3,49\text{ mg/g}$  para os íons metálicos de zinco, cobre e ferro, respectivamente.

- Efeito da concentração de adsorvente no processo de adsorção

O estudo da variação da concentração de adsorvente é importante para se otimizar a adsorção sem que ocorra um uso desnecessário de material. A figura 4 apresenta os valores das porcentagens de adsorção para cada massa de pseudocaule de banana para os metais avaliados.



**Figura 4: Influência da variação da concentração de adsorvente nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> (- · - ■ - · -), Zn<sup>2+</sup> (••••◆••••) e Fe<sup>2+</sup> (---▲---), usando farelo de pseudocaule de bananeira como adsorvente.**

De maneira geral, o aumento na dosagem do adsorvente elevou a remoção dos metais possivelmente devido ao aumento de sítios disponíveis para adsorver os íons metálicos, porém acima da dose de 25 g/L não houve uma alteração significativa na remoção dos metais.

O acréscimo na dosagem do adsorvente contribuiu para a remoção dos metais até 10 g/L, onde foram obtidas eficiências de 48,43±6,02% para Cu<sup>2+</sup>, 63,45±1,84% para Zn<sup>2+</sup> e 54,34±1,05% para Fe<sup>2+</sup>. Isso pode ser atribuído à maior espaço vago para ligação na superfície do adsorvente, fazendo com que esses sítios fossem cada vez mais ocupados pelas moléculas dos metais (GUPTA, et al., 2021).

- Isotermas de adsorção de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>

A figura 5 mostra as isotermas construídas a partir da adsorção dos metais ferro, zinco e cobre pelo adsorvente preparado com o farelo de pseudocaule de bananeira.

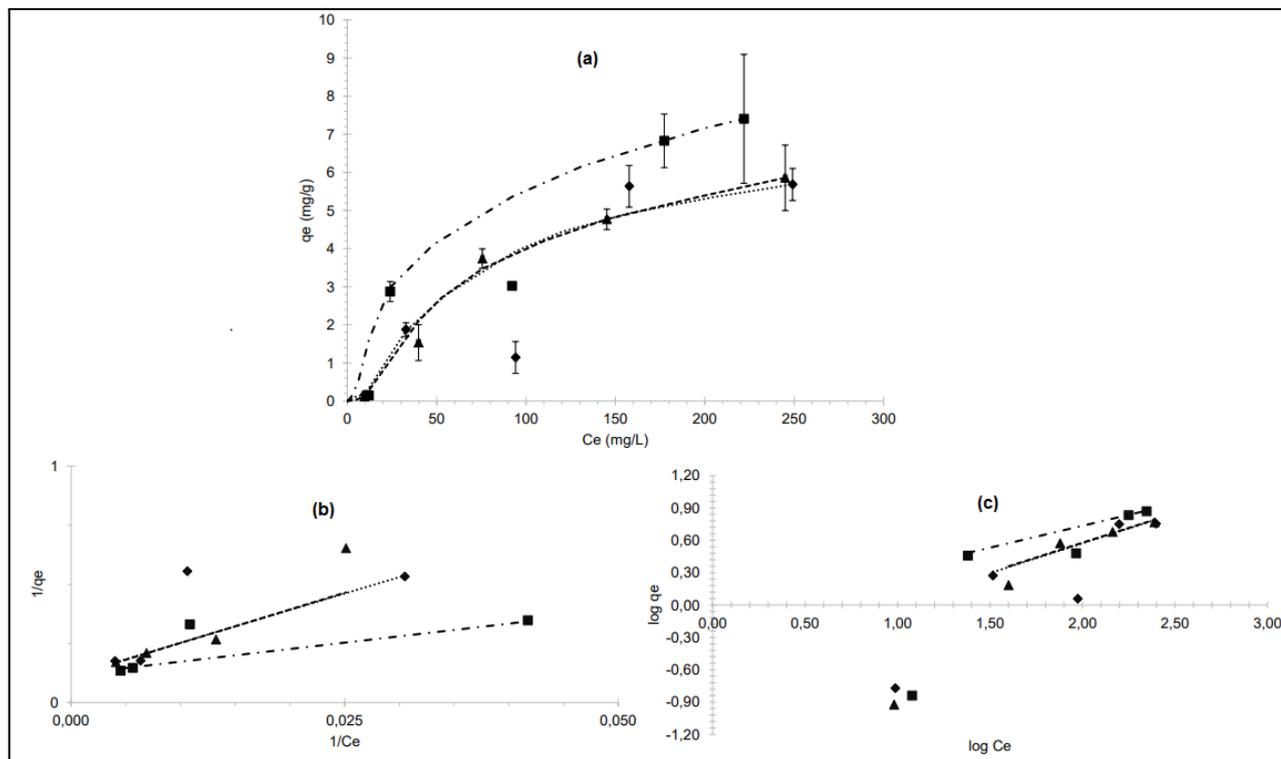


Figura 5: (a) Isoterma de equilíbrio de adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  (- • - ■ - • -),  $\text{Zn}^{+2}$  (◆◆◆◆◆◆) e  $\text{Fe}^{+2}$  (---▲---) em farelo de pseudocaule de bananeira. (b) Isotermas de Langmuir linearizadas para adsorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  (- • - ■ - • -),  $\text{Zn}^{+2}$  (◆◆◆◆◆◆) e  $\text{Fe}^{+2}$  (---▲---). (c) Isotermas de Freundlich linearizadas para adsorção de íons  $\text{Cu}^{+2}$  (- • - ■ - • -),  $\text{Zn}^{+2}$  (◆◆◆◆◆◆) e  $\text{Fe}^{+2}$  (---▲---).

Os parâmetros das equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação dos parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich para a adsorção de cobre, zinco e ferro por pseudocaule de bananeira.

Íon metálico	Langmuir				Freundlich		
	Qmax (mg/g)	b (L.g <sup>-1</sup> )	RL	R <sup>2</sup>	Kf (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
Zn II	8,780	1,5823	0,06715	0,9979	0,03101	0,9857	0,8818
Cu II	9,074	0,3608	0,2483	0,9848	0,0569	2,0412	0,9705
Fe II	8,389	0,6412	0,1467	0,9957	0,0160	0,8799	0,8692

Os parâmetros obtidos (Tabela 1) mostram que os modelos de Langmuir e Freundlich apresentam bons ajustes com os dados experimentais, porém, para todos os metais, a isoterma de Langmuir é o modelo mais apropriado, pois apresentou maior fator de correlação ( $R^2 = 0,9979$  para  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $R^2 = 0,9848$  para  $\text{Cu}^{+2}$  e  $R^2 = 0,9957$  para  $\text{Fe}^{+2}$ ).

Através do modelo de Langmuir, os valores de  $q_{máx}$  constante que correspondente à quantidade máxima de íons metálicos adsorvidos por grama de biomassa para formar uma monocamada completa, para as soluções metálicas contendo zinco, cobre e ferro, mostram, respectivamente, capacidades máximas de adsorção de 8,78 mg/g, 9,1 mg/g e 8,40 mg/g. O parâmetro RL, indica o grau de desenvolvimento do processo de adsorção e, de acordo com o mesmo, o processo de adsorção entre os íons metálicos e o pseudocaule de bananeira é favorável, visto que está na faixa  $0 < RL < 1$  e uma grande quantidade de íons metálicos pode ser adsorvida com baixas concentrações do adsorvente (ZHANG et al., 2014).

## ANÁLISE E DISCUSSÃO

As condições mais adequadas para a faixa de pH, tempo de adsorção, concentração de adsorvente acrescida determinaram os pontos ótimos para o processo adsorativo.

Foi observado que com o pH em 5,0 foram obtidas as maiores remoções. É válido destacar que, como o objetivo deste trabalho é propor um adsorvente eficiente para redução de metais pesados de efluente industrial e possibilitar seu lançamento em corpos receptores em conformidade a legislação aplicável, o uso dessa faixa de pH facilita seu ajuste para o descarte final. Já com relação ao tempo de equilíbrio para o processo de adsorção, foi estabelecido em 12h de contato entre adsorvente e adsorvato.

A variação da concentração de adsorvente entre 2 a 50 g/L indicou que a escolha da concentração de 25 g/L de adsorvente, pouco afetaria na remoção final, uma vez alcançadas eficiências de remoção de  $54,54 \pm 4,70\%$  para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $67,97 \pm 1,92\%$  para  $\text{Zn}^{+2}$  e  $63,75 \pm 4,39\%$  para  $\text{Fe}^{+2}$  nos ensaios usando com 25 g/L de adsorvente. Enquanto foram obtidas eficiências de  $48,43 \pm 6,02\%$  para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $63,45 \pm 1,84\%$  para  $\text{Zn}^{+2}$  e  $54,34 \pm 1,05\%$  para  $\text{Fe}^{+2}$  em meio sintético contendo 10 g/L do farelo de pseudocaule de bananeira nas mesmas condições de meio.

As isotermas de adsorção apresentaram perfil crescente, sendo que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando capacidades máximas de adsorção semelhantes para os três íons usados neste experimento.

Outros trabalhos com emprego do pseudocaule de bananeira na adsorção de metais de soluções sintéticas têm estudado o uso de diferentes formas de preparo do adsorvente, algumas vezes com pré-tratamento mais complexo, com diferentes tempos de contato resultando em diferentes porcentagens de remoção, porém com capacidade de remoção semelhantes a este trabalho.

Por exemplo, Sathasivam e Haris (2010) estudaram separadamente a adsorção de Cd (II), Cu (II), Fe (II) e Zn (II) com biossorvente preparado a partir do pseudocaule de bananeira natural (sem tratamento) e modificado termica e quimicamente (com hidróxido de sódio, ácido acético glacial, anidrido acético, ácido sulfúrico, formaldeído, peróxido de benzoíla e ácido esteárico), e obtiveram maior taxa de remoção para os metais nos primeiros quinze minutos, atingindo o equilíbrio em uma hora de ensaio. Independente do tratamento empregado ao adsorvente, não houve diferença significativa entre os biossorventes testados, sendo que para o biossorvente de pseudocaule de bananeira não tratado, as capacidades de adsorção de Cu(II), Fe(II) e Zn (II) foram, respectivamente, 2,39 mg/g, 2,42 mg/g e 2,18 mg/g. A concentração inicial de íons metálicos foi de 10 mg/L, dosagem de adsorvente de 1 g/L, velocidade de agitação de 150 rpm, pH 5,0 e temperatura de 25 °C, onde os autores relataram eficiência de remoção superior a 90%. É válido observar que no estudo de Sathasivam e Haris (2010) os metais foram testados em solução aquosa com concentrações inferiores às do presente trabalho, que utilizou concentrações de íons nos ensaios prévios de adsorção de 50 mg/L e para a construção das isotermas variou de 10 a 300 mg/L.

Casqueira e Lima (2016) empregaram pseudocaule de bananeira tratado termicamente na adsorção de Cr (III) com massas de pseudocaule de 100 a 300 mg em solução de 50 mL, em pH fixado em 6,0 durante 60 min., nas concentrações de metal de 0,5 a 100 mg/L, e obtiveram  $q(\text{mg/g})$  igual a 2,8.

Outro estudo realizado por Bagali e colaboradores avaliou a remoção de íons de chumbo usando pó de pseudocaule de bananeira (peneira 500  $\mu\text{m}$ ), submetido a uma estufa de ar quente por 24 horas a 105 °C. Os autores estudaram a cinética de adsorção alterando os parâmetros operacionais (pH, dosagem de adsorvente e concentração inicial de metal) e alcançaram capacidade de adsorção ainda maior do que os demais trabalhos citados. Os autores encontraram uma capacidade de adsorção de 34,21 mg/g, e a isoterma de adsorção de Langmuir foi considerada o modelo mais adequado para a remoção de chumbo(II) pelo adsorvente. A remoção máxima de chumbo(II) ocorreu em pH 5,2, com uma concentração inicial de chumbo de 54 mg/L e uma concentração de adsorvente de 2,5 g/L. Nesse ponto, considera-se a análise da capacidade de adsorção no processo um parâmetro preponderante, pois permite estimar a massa de adsorvente necessária para tratar volume de efluente com determinada concentração do contaminante (metal pesado) a fim de atender aos limites estabelecidos para o seu lançamento conforme legislações de recursos hídricos.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

Na faixa de pH 4,0-7,0 avaliada para a adsorção individual dos metais cobre, zinco e ferro (solução sintética unimetalica com água deionizada) por 6 g/L de farelo de pseudocaule de bananeira, o pH 5,0 inicial foi o que conduziu à maior eficiência de adsorção (R), com destaque para a adsorção dos íons  $Zn^{+2}$  que apresentou, nesse pH, o maior valor experimental de R (50,55%);

O tempo geral de processo indicado como tempo mais apropriado para se atingir o maior valor possível de R para os adsorvatos  $Zn^{+2}$  (R = 50,55±4,36%),  $Cu^{+2}$  (R = 26,48%±0,08%) e  $Fe^{+2}$  (R = 38,79±3,67%) em solução unimetalica empregando 6 g/L de adsorvente foi de 12h. Contudo, para o íon ferroso, a partir de 10h de adsorção já foi possível observar o início da formação desse patamar;

Os experimentos com o uso de diferentes concentrações de adsorvente (2, 6, 10, 25 e 50 g/L) para cada um dos adsorvatos avaliados indicaram a concentração de 10 g/L em todos os casos. Com esta concentração, acima daquela utilizada nos ensaios de pH e tempo de contato mais apropriados para o processo (6 g/L), os valores de R em t=12h aumentaram para 63,45 ± 1,84% (zinco), 48,43 ± 6,02% (cobre) e 54,34 ± 1,05% (ferro);

Através dos estudos das isotermas verificou-se que a adsorção do cobre, do zinco e do ferro pelo adsorvente é do tipo favorável, com melhor ajuste para o modelo de Langmuir, que apresentou maiores valores do coeficiente de determinação em comparação ao modelo de Freundlich. As capacidades máximas de adsorção de massa de íon por unidade de massa de adsorvente calculadas por este modelo foram de 8,78 mg/g para  $Zn^{+2}$ , 9,10 mg/g para  $Cu^{+2}$  e 8,40 mg/g para  $Fe^{+2}$ ;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMARUZZAMAN, M. *Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals*. *Adv Colloid Interface Sci.* v. 2, n. 166, p. 36-59, 2011.
2. APEC - Associação de Pesquisadores em Economia Catarinense. Caderno de Resumos XIII Encontro de Economia Catarinense. Disponível em: <<https://apec.pro.br/anais/xiii-eeec/Caderno-de-Resumos-APEC-2019.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2021.
3. BAGALI, S. S.; GOWRISHANKAR, B. S.; ROY, A. S. *Optimization, kinetics, and equilibrium studies on the removal of lead(II) from an aqueous solution using banana pseudostem as an adsorbent*. *Engineering*. v. 3, p. 409–415, 2017.
4. CASQUEIRA, R. de G; LIMA, A. C. Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente. *ENGEVISTA*, V. 18, n. 1, p. 174-188, 2016.
5. EPAGRI/CEPA - Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina. Disponível em: <https://cepa.epagri.sc.gov.br/index.php/publicacoes/fruticultura/estudo-e-levantamento-da-fruticultura-catarinense/>. Acesso em: 24 jan. 2023.
6. GUPTA, A. et. al. *A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination*. *Growing Approach to Wastewater Treatment Materials*, v. 16, n. 14, 2021.
7. MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
8. OLIVEIRA, F. M. Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.
9. 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.
10. SAXENA, A. et. al. *Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural–industrial wastes as biosorbents*. *Water Science*, v. 31, n. 2, p. 189–197, 2017.
11. de SOUZA, E. L; SELLIN, N; MARANGONI, C; SOUZA, O. *The influence of diferent strategies for the saccharification of the banana pseudostem and the detoxification of concetrated broth on bioethanol production*. *Aplied Biochem. and Biotechnology*, v. 183, n. 3, p. 943-965, 2017.

12. SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.14, p.438-443, 2010.
13. ZHANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Z.; SHAN, D.; LU, Y. *Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. BioMed Research International*, [s. l.], v. 2014, p. 1–10, 2014.