FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ - FAACZ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CRISLANIA FERRARINE DE SOUZA TEIXEIRA

LETICIA DO NASCIMENTO GOMES LIRIO

RONNY HERIC SILVA MOREIRA

THAYNÁ MENDONÇA RUI

REMOÇÃO DO ALUMÍNIO DA ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO ATRAVÉS DA AÇÃO DOS BIOSSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DA CASCA DA BANANA

ARACRUZ

2018

CRISLANIA FERRARINE DE SOUZA TEIXEIRA

LETICIA DO NASCIMENTO GOMES LIRIO

RONNY HERIC SILVA MOREIRA

THAYNÁ MENDONÇA RUI

REMOÇÃO DO ALUMÍNIO DA ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO ATRAVÉS DA AÇÃO DOS BIOSSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DA CASCA DA BANANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Faculdades Integradas de Aracruz, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Profª. Me. Uara Sarmenghi Cabral

ARACRUZ

2018

CRISLANIA FERRARINE DE SOUZA TEIXEIRA

LETICIA DO NASCIMENTO GOMES LIRIO

RONNY HERIC SILVA MOREIRA

THAYNÁ MENDONÇA RUI

REMOÇÃO DO ALUMÍNIO DA ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO ATRAVÉS DA AÇÃO DOS BIOSSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DA CASCA DA BANANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Faculdades Integradas de Aracruz, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 27 de novembro de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA

Me. Uara Sarmenghi Cabral

Orientador

Me. Mário Sergio da Rocha Gomes

Membro interno

Me. Victor Matheus Bonifacio Alves

Membro externo

AGRADECIMENTOS

Este é um momento muito importante em nossas vidas, uma jornada difícil que nos exigiu dedicação, esforço e perseverança.

Agradecemos a Deus por sua graça em nossas vidas proporcionando saúde, proteção e oportunidades espetaculares de crescimento.

Aos nossos familiares por permanecerem em qualquer circunstância ao nosso lado transmitindo sábios ensinamentos e nos mantendo de cabeça erguida nós deixamos a promessa de gratidão eterna.

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Aracruz e seus colaboradores, em especial ao Me. Victor Matheus Bonifacio Alves, que nos auxiliaram com equipamentos e orientações, tornando possível a finalização deste presente estudo.

Agradecemos grandemente a nossa orientadora, Professora Me. Uara Sarmenghi Cabral, que com sabedoria nos orientou, partilhou ideias, nos acalmou, ensinou e ajudou a finalizar esse trabalho.

Aos amigos somos gratos pelo companheirismo em especial à Eliene Molino, Helen Pacheco, Walker Aguiar e ao Gil Péres, pelo apoio e suporte durante o desenvolver das atividades.

A todos os professores que nos acompanharam nesse percurso, somos gratos por suas orientações incansáveis, partilhando conhecimento e experiências.

Somos gratos pela paciência e auxilio em todas nossas atividades no laboratório aos técnicos Vagne Milagres Cáo e Fábio Soares Resieri.

Enfim, a todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente para que nosso sonho se tornasse realidade.

RESUMO

Atualmente existe uma grande procura por biossorventes para remoção de diversos contaminantes em solução aquosa devido a capacidade de adsorção, custo e disponibilidade. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar capacidade de adsorção dos biossorventes obtidos através da biomassa da casca da banana, sendo estes a farinha precursora (FP), a farinha modificada quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L^{-1} (FQ), a farinha carbonizada (FC), a farinha carbonizada e ativada quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) 0,1 mol.L^{-1} (FCQ), e dos adsorventes comerciais carvão ativado granular (GAC) e em pó (PAC), na remoção dos íons de alumínio da água afim de adequá-la para o abastecimento público. A caracterização dos biossorventes obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As maiores taxas de remoção do metal ocorreram em pH 4, com a concentração dos sólidos sorventes de 4 g.L^{-1} para FC e FQ e 10 g.L^{-1} para FP, FCQ, GAC e PAC, o equilíbrio da adsorção ocorreu no tempo de 15 minutos para FC, FCQ e PAC, para o GAC foi em 60 minutos e para FP e FQ foi em 90 minutos. Os resultados obtidos na cinética de adsorção a partir dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, indicam um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção foram linearizadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo o de Langmuir o que melhor se ajustou aos resultados obtidos para todos os sólidos sorventes, os dados obtidos pela FP, FQ e o GAC também se ajustaram ao modelo de Freundlich. A capacidade de máxima adsorção do metal foram de 3,998; 4,946; 6,250; 1,421; 1,227 e 3,879 mg.g^{-1} para FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC, respectivamente. Os sólidos sorventes também foram testados em água bruta, nas condições de maiores taxas de remoção do metal, obtendo-se uma remoção de 77,45; 52,32; 94,49; 67,37; 9,93 e 97,62% para a FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC, respectivamente, tendo a FC a melhor taxa de remoção em relação aos demais biossorventes em estudo. Verificou-se que o adsorvente comercial PAC foi o único capaz de reduzir a concentração de alumínio encontrada na água bruta ao VMP de 0,2 mg.L^{-1}, no entanto, foi verificada uma redução considerável do metal pela ação dos biossorventes, em especial para a FC.

Palavras-chave: Alumínio, casca da banana, adsorção, isotermas.

ABSTRACT

The resource is in great demand for biosorbents for the removal of contaminants in solution due to adsorption capacity, cost and availability. Thus, the starting point was a raw material adsorption capacity through the biomass of the banana, being a flour precursor (FP), a flour modified chemically with sodium hydroxide (NaOH) 0,1 mol.L^{-1} (FQ), carbonized flour (FC), carbonized and chemically activated flour with hydrogenated (H_3PO_4) 0,1 mol.L^{-1} (FCQ), and adsorbents to granularly activated (GAC) and powder activated PAC) The removal of metals from water is adequate for public supply. The characterization of biosensors was performed by scanning electron microscopy (SEM), x-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). As higher metal removal rates occurred at pH 4 with the concentrations of 4 g.L^{-1} for FC and FQ and 10 g.L^{-1} for FP, FCQ, GAC and PAC, the adsorption equilibrium occurred in the time of 15 minutes for FC, FCQ and PAC, for the GAC in 60 minutes and for FP and FQ in 90 minutes. The result obtained in the adsorption kinetics for the pseudo-first and second order models is the best fit to the pseudo-second order model. The adsorption isotherms were linearized by the Langmuir and Freundlich models, and the results were more adequate for the results obtained for the existing systems, that is, the FP, FQ and GAC data also fitted to the Freundlich model. The maximum adsorption capacity of the metal was 3,998; 4,946; 6,250; 1,421; 1,227 and 3,879 mg.g^{-1} for FP, FQ, FC, FCQ, GAC and PAC, respectively. The sorbent solids were also tested in raw water under the conditions of higher metal removal rates, obtaining a removal of 77.45; 52.32; 94.49; 67.37; 9.93 and 97.62% for FP, FQ, FC, FCQ, GAC and PAC, respectively, with FC having the best removal rate in relation to the other biosorbents under study. It was found that the commercial adsorbent PAC was the only one able to reduce the concentration of aluminum found in the raw water to the VMP of 0.2 mg.L^{-1}, however, a considerable reduction of the metal was verified by the action of the biosorbents, in especially for FC.

Keywords: Aluminum, banana peel, adsorption, isotherms.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9

2 OBJETIVOS 11

2.1 OBJETIVO GERAL 11

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 11

3 REFERENCIAL TEÓRICO 12

3.1 TRATAMENTO DE ÁGUA 12

3.2 O SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA VILA DO RIACHO, ARACRUZ - ES 12

3.3 O ALUMÍNIO 13

3.4 REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA 15

3.4.1 Adsorção 16

3.5 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL 18

3.6 BIOSSORVENTES 19

3.6.1 Tratamento da biomassa 20

3.6.1.1 Ativação do carvão 21

3.7 CASCA DA BANANA 22

3.7.1 A casca da banana como biossorvente 23

3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 25

3.8.1 Isotermas de adsorção de Langmuir 27

3.8.2 Isotermas de Freundlich 28

3.8.3 Cinética de Adsorção 29

4 METODOLOGIA 31

4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE ALUMÍNIO 32

4.2 METODOLOGIA ANALÍTICA DE ALUMÍNIO 32

4.3 PREPARO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES 32

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES 33

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 33

4.4.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) 34

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 34

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO 34

4.5.1 Efeito do pH da solução no processo adsortivo do alumínio 35
4.5.2 Efeito da massa do adsorvente no processo adsortivo do alumínio 35
4.5.3 Cinética de adsorção 35
4.5.4 Isotermas de adsorção 35
4.5.5 Ensaio em água bruta real.....36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....37
5.1 PREPARO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES 37
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....37
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 37
5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) antes da adsorção 39
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..41
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....44
5.3.1 Efeito do pH da solução no processo adsortivo do Al 44
5.3.2 Efeito da massa do adsorvente no processo adsortivo do Al 46
5.3.3 Cinética de adsorção 47
5.3.4 Isotermas de adsorção 52
5.3.4.1 Análise do percentual de remoção de alumínio.....52
5.3.4.2 Isotermas de adsorção 54
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....62
5.4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) após adsorção 62
5.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE ALUMÍNIO DA ÁGUA BRUTA REAL.....63
6 CONCLUSÃO 66
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....68
8 REFERÊNCIAS.....69
APÊNDICE A 78

1 INTRODUÇÃO

Para o abastecimento público, a água deve apresentar características químicas, físicas e microbiológicas que atendam ao padrão de potabilidade, conforme estabelece a Portaria de Consolidação nº 5, anexo XX, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde (MS). Com o objetivo de atender a esse padrão, a água é submetida a diversos processos de tratamento nas estações de tratamento de água (ETA) (BRASIL, 2017; LIBÂNIO, 2008; RICHTER; NETTO, 1991).

Nas últimas décadas a qualidade química da água e os efeitos das substâncias químicas na saúde humana passaram a ser uma das preocupações centrais no tratamento de água para consumo humano. Dentre às substâncias químicas presentes na água potável, merece destaque o alumínio, cujo valor máximo permitido (VMP) para potabilidade é de 0,2 $mg.L^{-1}$ de acordo com o anexo 10 do anexo XX da Portaria do MS (BRASIL, 2017; DI BERNARDO; PAZ, 2008; ROSALINO, 2011).

A presença do alumínio residual nas águas de abastecimento público se tornou uma preocupação e discussão entre a comunidade científica, destacando-se estudos que evidenciam a ligação entre a ingestão do alumínio e diversas doenças neurológicas, como a doença de Parkinson e a doença de Alzheimer (DI BERNARDO; PAZ, 2008; ROSALINO, 2011).

A origem do alumínio residual na água tratada pode estar relacionada à adição de coagulantes inorgânicos constituídos por sais de alumínio, como o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$), no tratamento de água; pode estar presente no sistema de distribuição devido a incrustações nas paredes internas das tubulações; mas também devido a elevados teores do metal na água bruta captada (DI BERNARDO; PAZ, 2008). Sendo esse último um motivo corriqueiro da ocorrência de altas concentrações de alumínio na água de abastecimento público, inclusive na região do Distrito de Vila do Riacho, em Aracruz, de acordo com informações do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), responsável pelo tratamento de água na região, que destaca ainda ser essa uma problemática operacional para a distribuição de água local.

Atualmente, no tratamento de água são estudadas e utilizadas algumas técnicas que promovem a remoção de metais, dentre elas, os processos que envolvem adsorção, tendo se destacado o uso de carvão ativado comercial. No entanto, este material possui alto custo de fabricação, relacionado à origem e ao valor da matéria prima, além de perdas do adsorvente durante a sua recuperação, o que torna a sua utilização, muitas vezes, onerosa. Por isso, tem-se dado grande importância a estudos de materiais alternativos de baixo custo, como os biossorventes (AUTA e HAMEED, 2011 apud WERLANG 2013; BACCAR et al., 2009; GONÇALVES et al., 2007; HOWE et al., 2016).

Dessa forma, os biossorventes têm ganhado destaque devido a sua capacidade de adsorção associado ao baixo custo e a disponibilidade do material, podendo-se empregar diversos resíduos da agroindústria, também como forma de sanar problemas da disposição final desses resíduos sólidos. Diversos materiais vêm sendo apresentados na literatura, dentre eles a biomassa da casca da banana (BONIOLO, 2008), casca da laranja (SANTOS, 2015), casca do café (SANTOS; TEDESCO; RAVANI, 2014), caroço da azeitona (BIRON, 2016), pedúnculo do caju (MOREIRA, 2008), pinhão manso (NACKE, 2014) e outros.

Tendo exposto este cenário, pretende-se com este trabalho avaliar a capacidade dos biossorventes obtidos pela modificação química, carbonização e ativação química, bem como a da farinha *in natura*, a partir da biomassa da casca da banana do tipo nanica na remoção de íons de alumínio da água destinada para abastecimento público em processos de adsorção em batelada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de remoção dos íons de alumínio em água para o abastecimento público por adsorção, utilizando os biossorventes obtidos a partir da biomassa da casca da banana.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os biossorventes a partir da farinha da casca da banana do tipo nanica, utilizando a modificação química; a carbonização e a ativação química;
- Caracterizar os biossorventes obtidos por meio das técnicas de: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar o efeito do pH do meio e a massa do sólido sorvente no processo adsortivo, a fim de obter as condições de máxima adsorção;
- Avaliar o processo de adsorção dos íons de alumínio por meio dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem a partir dos estudos cinéticos, e dos modelos de Langmuir e Freundlich através da construção das isotermas de adsorção;
- Realizar ensaios de adsorção em amostras reais de água destinadas para abastecimento público.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento de água para abastecimento público consiste na remoção de partículas coloidais e suspensas, microrganismos, matéria orgânica e outras substâncias nocivas à saúde humana, a fim de adequá-la ao padrão de potabilidade brasileiro que é baseado na Portaria de Consolidação nº 5, anexo XX, de 28 de setembro de 2017, que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Conforme o anexo 10 do anexo XX apresentado nessa portaria o valor máximo permitido (VMP) para o alumínio, em particular, é de 0,2 $mg.L^{-1}$ em água tratada (BRASIL, 2017; LIBÂNIO, 2008).

No Brasil a maior parte das estações de tratamento de água (ETA's) em operação é do tipo convencional ou uma variante desta (FILHO; MARCHETTO, 2006). Denomina-se usualmente "tratamento convencional", a linha de tratamento que aplica coagulantes na unidade de mistura rápida, e, é compreendido pela etapa de coagulação, floculação, sedimentação, filtração, correção do pH, desinfecção e pela fluoretação (BOTERO, 2008; LIBÂNIO, 2008). Os procedimentos de coagulação, em especial, são aplicados para promover a remoção de partículas coloidais, por meio da adição de coagulantes que podem ser de natureza inorgânica constituído por sais de ferro e alumínio, como o sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$) ou orgânica como os polieletrólitos (ALVES, 2010).

3.2 O SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA VILA DO RIACHO, ARACRUZ - ES

O tratamento da água é realizado na ETA localizada no centro da Vila do Riacho, distrito de Aracruz-ES e abastece, em média, 3.906 habitantes da região, opera 12 h por dia sobre uma estrutura de estação convencional, produz, em média, 705 m^3 por dia, com vazão média de 16,32 $L.s^{-1}$. O sistema de captação consiste de um canal, a partir do qual, é feita a tomada da água diretamente no leito do rio, um manancial superficial, cujo nome é denominado Rio Riacho, sua nascente está localizada na Lagoa Aguiar divisa com o município de Linhares, e ainda sofre influência do Rio

Doce pelo canal Caboclo Bernardo quando são abertas as comportas pela empresa Fíbria Celulose S.A (SAAE, 2017).

Conforme apresentado por Vilarinho (2005), os solos existentes na região do canal Caboclo Bernardo, sul do delta do Rio Doce, apresentam características peculiares, como valores de pH inferiores a 4, altos teores de alumínio, além de um odor forte do ácido sulfídrico (H_2S), características que são evidenciadas pelo processo de tiomorfismo na formação dos solos tiomórficos, que é provocado pela drenagem e oxidação de sulfetos. O processo de tiomorfismo na região provoca graves efeitos ecológicos, comprometendo o desenvolvimento de qualquer tipo de vida.

De acordo com o sistema brasileiro de classificação de solos, os solos tiomórficos são caracterizados por apresentarem um horizonte sulfúrico e/ou materiais sulfídricos dentro de 100 cm da superfície do solo (EMBRAPA, 2006). O horizonte sulfúrico desencadeia o processo de acidificação do meio, modificando o pH natural dos corpos d'água, em geral compreendidos entre 4,5 e 8,5, para valores de 2 a 3, e a dissolução de metais, o que pode promover a contaminação de fontes de água superficiais e subterrâneas com a possível destruição do habitat aquático (FILION, 1990 apud FUNGARO; IZIDORO, 2006; PONS, 1973; PASTORE; MIOTO, 2000 apud FAGUNDES, 2009).

Dessa forma, o conjunto das características supracitadas do processo de tiomorfismo da região sul do delta do Rio Doce, influenciam diretamente na qualidade da água do Rio Riacho, visto que o Rio Riacho exerce a função de coletor principal de toda a rede de drenagem associada ao Canal Caboclo Bernardo (VILARINHO, 2005).

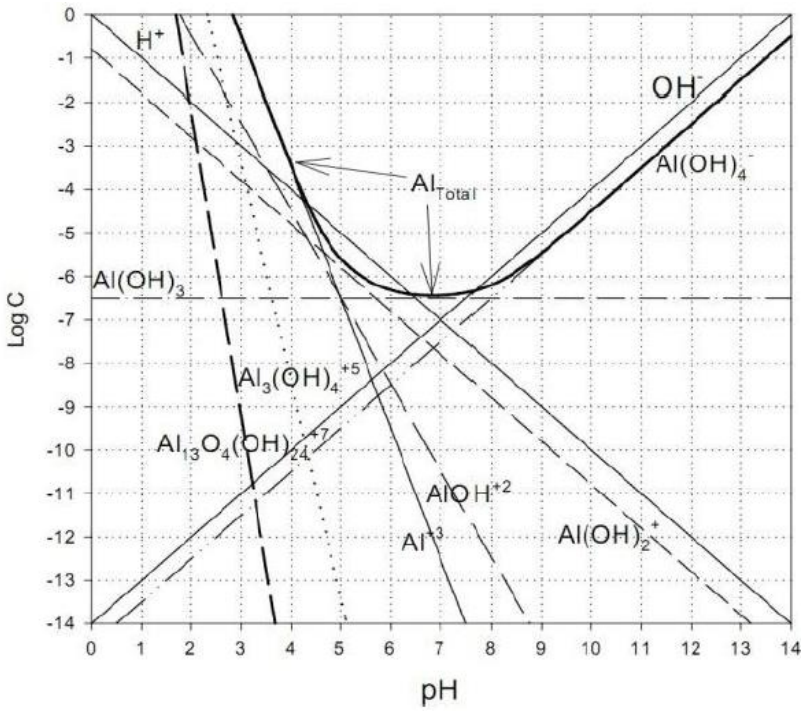
3.3 O ALUMÍNIO

O alumínio (Al) é um metal pertencente ao grupo IIIA e ao 3º período da tabela periódica, de número atômico 13 e massa atômica de 26,98 u, é um elemento comum no meio ambiente, o primeiro metal e o terceiro elemento químico mais abundante, representando 8,3% da crosta terrestre. Na natureza não é encontrado em seu estado elementar, nos compostos ele ocorre, salvo poucas exceções, em

seu estado de oxidação Al^{+3} (CHANG, 2010; DI BERNARDO; PAZ, 2008; FERREIRA et al., 2008).

Em corpos d'água, o alumínio pode estar presente como consequência da lixiviação de rochas e solos ou como resultado de ações antropogênicas, podendo ocorrer na água em diferentes formas, sendo que a sua concentração depende de fatores físicos, químicos e geológicos. As concentrações do alumínio dissolvido em águas com pH próximo a neutro geralmente estão entre 0,001 e 0,05 $mg.L^{-1}$, mas aumentam para 0,5 a 1 $mg.L^{-1}$ em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica, podendo chegar a valores acima de 90 $mg.L^{-1}$ em águas extremamente acidificadas. Com aumento da solubilidade que é influenciado pelo pH do meio, as espécies de Al sofrem mudanças em meio aquoso, podendo alterar-se para espécies de monômeros inorgânicos, em geral Al^{3+}, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_3$ e $Al(OH)^{4-}$ (figura 1) (CETESB, 2010; DI BERNARDO; PAZ, 2008; STUMM; MORGAN, 1996 apud FOLZKE, 2013).

Figura 1 - Diagrama de especiação do alumínio em água pura em função do pH do meio.



Fonte: (STUMM e MORGAN, 1996 apud TARPANI, 2012)

Com o diagrama da Figura 1, observa-se a formação das seguintes especiações do alumínio: O Al^{3+}, íon trivalente de alumínio, é a forma predominante em meio ácido

com o pH abaixo de 4. Em meio ácido, com variação pH entre 5 e 6, os produtos de hidrólise predominantes são $Al(OH)^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$. A formação do sólido $Al(OH)_3$ é obtido em meios levemente ácidos de pHs 5,2 tendendo a alcalinos de pH 8,8. A espécie solúvel $Al(OH)_4^-$ é predominante em meios básicos de pH acima de 9, sendo a única espécie presente em pH acima de 10. Os hidróxidos de alumínio poliméricos aparecem no intervalo de pH 4,7 a 10,5, e aumentam de tamanho até que sejam transformados em partículas coloidais amorfas de $Al(OH)_3$ (STUMM; MORGAN, 1996 apud TARPANI, 2012).

Na água tratada para abastecimento público o alumínio pode estar presente por meio de três fontes: pode estar dissolvido naturalmente na água; oriundo de coagulantes com base em alumínio aplicados no tratamento da água convencional; ou ainda, o alumínio pode estar presente no sistema de distribuição. No entanto, nas últimas décadas, a presença do alumínio residual se tornou uma preocupação e discussão entre a comunidade científica, já que uma das principais formas da ingestão do alumínio provêm do consumo da água. A ingestão de alumínio é atualmente associada a problemas crônicos à saúde humana, como a doença de Parkinson e a de Alzheimer (DI BERNARDO; PAZ, 2008; FERREIRA et al., 2008; FLATEN, 2001 apud TARPANI, 2012; ROSALINO, 2011; SNOEYINK et al., 2003 apud TARPANI, 2012).

As concentrações residuais de alumínio causadas pelo emprego de coagulantes com base em sais de alumínio irão depender das características da água bruta captada, da qualidade do coagulante utilizado, do pH da água tratada e do desempenho da ETA. O $Al_2(SO_4)_3$ é o coagulante mais utilizado no Brasil para o tratamento de água de abastecimento público, em razão do fácil manejo e transporte, por ser barato e por ser produzido em várias regiões brasileiras, porém é considerado o que mais produz alumínio residual em uma ETA (DI BERNARDO; PAZ, 2008; SPINELLI, 2001; YANG et al., 2010 apud TARPANI, 2012).

3.4 REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA

Atualmente, no tratamento de água são utilizadas algumas técnicas que promovem a remoção de metais, como as técnicas convencionais de precipitação e oxidação e as não convencionais como os processos que envolvem membrana e troca iônica.

No entanto, essas técnicas apresentam algumas desvantagens, dentre elas altos custos para implementação e manutenção, controle rigoroso de pH e de dosagens ótimas de coagulantes, geram resíduos que exigem condições adequadas de armazenamento e muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas. Assim, como alternativa a esses métodos, temos o processo de remoção de metais por meio da adsorção, que é uma técnica considerada não convencional, sendo bastante estudada e utilizada no tratamento de água (BARAKAT, 2011 apud LAGE JÚNIOR, 2016; FOLZKE, 2013; FU; WANG, 2011 apud LAGE JÚNIOR, 2016; NGUYEN et al., 2013 apud LAGE JÚNIOR, 2016).

3.4.1 Adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual ocorre a ligação de partículas, denominadas adsorvato, a superfície do adsorvente, podendo ocorrer por meio de dois mecanismos, sendo eles químicos ou físicos. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre a troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando em uma reação química onde a molécula tende a se depositar nos sítios que possibilitem o número máximo de coordenação com o adsorvente ocorrendo a formação de uma simples camada sobre a superfície do sólido, irreversibilidade do processo de adsorção e liberação de energia. Já na adsorção física, ou fisissorção, a deposição ocorre com mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente. A interação na fisissorção ocorre através das forças de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente notando assim uma adsorção reversível, devido a ação de forças de atração intermoleculares fracas e liberando uma quantidade de energia relativamente baixa comparado a quimiossorção (ALVES, 2010; ATKINS, 2013).

Dentre os adsorventes mais empregados destacam-se o carvão ativado, adsorventes sintéticos poliméricos, alumina ativada, zeólitas e o hidróxido férrico granular ativado. Dentre estes, o carvão ativado é o mais utilizado em tratamento de água devido a suas propriedades adsortivas como área superficial extensa, estrutura micro-porosa, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial. Entretanto, devido ao seu alto custo de fabricação, origem e valor da matéria prima e perdas do adsorvente durante a sua recuperação no processo de dessorção, tem-se dado grande importância no estudo de materiais alternativos de baixo custo, como

os biossorventes (AUTA; HAMEED, 2011 apud WERLANG, 2013; BACCAR et al., 2009; HOWE et al., 2016; GONÇALVES et al., 2007; LOBO-RECIO et al., 2011 apud FOLZKE, 2013).

O processo de adsorção é dependente de diversos fatores como a área superficial, o tamanho do poro, a densidade, grupos funcionais presentes na superfície, hidrofobicidade e concentração do adsorvente, polaridade, solubilidade, tamanho e concentração do adsorvato, temperatura, tempo de contato, agitação do sistema, pH e natureza da solução, dentre outros (COONEY, 1999 apud NASCIMENTO et al., 2014). Alguns desses fatores, relacionados ao objeto deste estudo, serão descritos a seguir:

Propriedades do adsorvente: A natureza físico-química do adsorvente é fator de extrema importância, pois a intensidade de adsorção depende da área superficial específica, sendo que a extensão de adsorção é diretamente proporcional à área superficial. Além da área superficial, a porosidade, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, o volume específico e a distribuição do tamanho dos poros influenciam na capacidade e na taxa de adsorção (DOMINGUES, 2005).

Propriedades do adsorvato: Algumas características do material a ser adsorvido podem influenciar no processo de adsorção como, por exemplo, o tamanho da espécie quando a taxa de adsorção é dependente do transporte dentro dos poros, bem como a polaridade do adsorvato, já que uma espécie polar tem mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente conforme a polaridade. Os grupos polares hidroxilas, carboxílicos, aminas dentre outros têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH; HANAFIAH, 2008 apud NASCIMENTO et al., 2014). Compostos com raio iônico menor possuem maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente (SRIVASTAVA et al., 2008 apud STREY, 2013).

Quantidade de material adsorvente: O aumento do número de sítios ativos disponíveis é diretamente proporcional ao aumento da massa do mesmo e por consequência ocorre o aumento da quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente. Entretanto, este fato se limita até que se atinja o equilíbrio entre o adsorvato retido e o adsorvato remanescente em solução. Além desse fator,

a utilização de grande quantidade do material pode provocar a formação de aglomerados que diminuem a área superficial e o número de sítios ativos do adsorvente (MONTANHER, 2009 apud STREY, 2013; OZER et al., 2004 apud STREY, 2013).

Concentração da solução: O aumento da concentração inicial do metal a ser adsorvido faz com que o equilíbrio se desloque favorecendo aumento da quantidade de soluto adsorvido. Entretanto, quando se atinge um determinado valor de concentração inicial não existem sítios ativos suficientes no material adsorvente para a retenção de todo íon metálico presente em solução. Assim, pode-se afirmar então que para uma mesma quantidade de material adsorvente o aumento da concentração de íons metálicos reduz a eficiência de remoção do mesmo, já que os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que com concentrações menores (MONTANHER 2009 apud STREY, 2013).

Tempo de contato: O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção. Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato em solução diminui até atingir um valor constante, refletindo na capacidade máxima de adsorção do material (NASCIMENTO et al., 2014; MONTEIRO, 2009).

Efeito do pH: O pH da solução é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção de íons metálicos, pois interfere diretamente nos sítios ativos do material adsorvente e nas especiações dos íons em solução. Em solução, o adsorvente pode adsorver íons OH^- ou H^+, assim, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (DOMINGUES, 2005; OZER et al., 2004 apud STREY, 2013; NASCIMENTO et al., 2014; NURCHI; VILLAESCUSA, 2008 apud STREY, 2013).

3.5 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Dentre os vários materiais adsorventes comerciais utilizados, o carvão ativado é um dos mais conhecidos e aplicados na remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos. Os materiais constituintes do carvão ativado são essencialmente

carbonáceos e é considerado um dos adsorventes com maior capacidade de adsorção (ALVES, 2010; HOWE et al., 2016; OLIVEIRA, 2014).

Geralmente o carvão ativado é produzido pela decomposição térmica do material carbonífero (coque de petróleo, carvão vegetal, carvão betuminoso, lignito, entre outros), seguida pela ativação, realizada através do vapor ou dióxido de carbono e também pode ser obtido pela ativação química com ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). A origem do carvão determina o tamanho do poro e a atividade superficial do mesmo (ALVES, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; ROCHA, 2006).

Comercialmente, o carvão ativado é vendido em pó (PAC, de *Powdered Activated Carbon*) ou granular (GAC, de *Granular Activated Carbon*). O emprego do carvão ativado em pó ou na forma granular para tratamento de água depende não somente das características do processo e contaminante, mas também pelo custo econômico. Segundo Voltan (2014) o PAC tem o custo mais elevado e após o uso é necessário eliminá-lo, em contrapartida o GAC é mais barato e possui fácil regeneração. O produto em pó normalmente é utilizado dispersando-o sobre o efluente, já o produto granular é bastante empregado na utilização de leito fixo (filtro) (ALVES, 2010; OLIVEIRA, 2014; VOLTAN, 2014).

3.6 BIOSSORVENTES

A biossorção é um processo alternativo que utiliza a biomassa, materiais naturais de origem biológica com ou sem atividade metabólica, para remover partículas em solução por meio do processo de adsorção. Dentre as biomassas incluem as bactérias, fungos, leveduras, cascas de frutas e legumes, folhas, bagaços, sementes e plantas, algas, madeira e outros materiais (SEKHAR, 2003; WANG; CHENA, 2009 apud BIANCHIN, 2011).

Devido a sua capacidade de adsorção associado ao custo e a disponibilidade de material frente a algumas técnicas que promovem a remoção de metais, diversos estudos estão sendo realizados utilizando-se biossorventes para a remoção de metais de matrizes aquosas. Os biossorventes apresentam macromoléculas que possuem grande número de grupos funcionais químicos, como álcoois, aldeídos,

cetonas, ácidos carboxílicos, fenóis e éteres, que tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o biossorvente (DEMIRBAS, 2008 apud BIANCHIN, 2011; RASKIN; KUMAR; DUSHENKOV, 1994 apud BIANCHIN, 2011).

Na literatura diversos estudos evidenciam biomassas eficientes no processo de adsorção, como o da casca do café na adsorção do corante azul de metileno (SANTOS; TEDESCO; RAVANI, 2014), do pedúnculo do caju na remoção dos íons metálicos de chumbo (Pb^{2+}), cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) (MOREIRA, 2008), do caroço da azeitona para remoção do corante violeta de metila (BIRON, 2016), do pinhão manso na remoção dos íons metálicos de cromo (Cr^{3+}), cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) (NACKE, 2014).

Os biossorventes possuem diversas características atrativas, como alta eficiência, baixo custo, fácil utilização, grande disponibilidade de materiais e além de promover a purificação de matrizes aquosas, a utilização das biomassas residuais agrícolas e industriais podem contribuir na redução do impacto causado pela disposição final do resíduo (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2013 apud BIANCHIN, 2011; XIE; CHANG; KILBANE,1996 apud BIANCHIN, 2011). Porém, eles também podem apresentar algumas desvantagens, como sua perecibilidade, questões relacionadas à reutilização e o descarte de adsorventes carregados, liberação de compostos solúveis pela biomassa não tratada e o aumento da demanda química e biológica de oxigênio na água (FOMINA; GADD, 2014 apud LAGE JÚNIOR, 2016; NGUYEN et al., 2013 apud LAGE JÚNIOR, 2016).

A biossorção é comumente empregada como um método de tratamento de polimento, ou seja, quando o efluente já passou por alguma etapa de tratamento e contém baixas concentrações de metais, porém ainda acima dos limites estabelecidos na legislação (BARROS, 2012).

3.6.1 Tratamento da biomassa

É recomendável que as biomassas passem por pré-tratamentos que podem ser divididos em métodos físicos e químicos. No tratamento físico ou mecânico há uma modificação da estrutura do biossorvente, como moagem, prensagem e também o

tratamento térmico que pode ser aplicado com intuito de desidratar o material ou para a obtenção de um carvão, já no tratamento químico ocorre uma modificação da biomassa por meio da lavagem em meio ácido ou básico a fim de promover o arraste de compostos do material carbonáceo (FOMINA; GADD, 2014 apud LAGE JÚNIOR, 2016; NGUYEN et al., 2013 apud LAGE JÚNIOR, 2016).

O carvão pode ser obtido por uma simples carbonização ou pirólise. O processo de carbonização é a degradação térmica da biomassa, geralmente entre as temperaturas de 350ºC e 600ºC. A pirólise consiste na degradação térmica de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio, geralmente entre as temperaturas de 300ºC a mais de 1000°C. O tratamento térmico promove a remoção de compostos voláteis e substâncias que não compõem o arranjo carbônico de interesse, tais como água, dióxido de carbono e moléculas orgânicas, obtendo-se um produto sólido rico em carbono (BROWNSORT, 2009; CLAUDINO, 2003; CONTI, 2009 apud BEHLING, 2017; DEMIRBAS, 2008 apud BEHLING, 2017).

3.6.1.1 Ativação do carvão

O carvão obtido no processo de carbonização possui microporos que podem estar preenchidos ou parcialmente bloqueados pelos produtos de decomposição. Então, visando o aumento do volume dos microporos torna-se necessário fazer a ativação por processos físicos ou químicos (RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998 apud CLARK, 2010).

A ativação física é promovida através do aquecimento do carvão a uma temperatura elevada na presença de gás oxidante, tal como o vapor de água, ar atmosférico ou dióxido de carbono, num forno com temperaturas em torno de 500 e 1000°C. Este processo tem a finalidade de remover os hidrocarbonetos adsorvidos e de parte do carvão, dando origem aos poros. Este processo promove o aumento da área superficial e gera uma estrutura constituída basicamente por carbono (ROCHA, 2006; ROUQUEROL,1999; SHREVE, 1997).

A ativação química consiste na carbonização da biomassa na presença de agentes químicos tais como o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4). Durante o

processo de aquecimento, em torno de 400 a 800°C, os agentes químicos impregnados atuam como agentes de desidratação e inibem a formação dos produtos de decomposição, impedindo que o mesmo preencham os poros e diminua o rendimento do carvão. Após a ativação química, remove-se o agente residual impregnante por lixiviação (OLIVEIRA; FRANCA, 2008 apud CLARK, 2010; ROCHA, 2006; SHREVE, 1997; SOARES, 2001 apud CLARK, 2010).

Embora o método de ativação química na produção de carvão ativado seja eficiente para os processos de adsorção, nota-se a necessidade da produção de adsorventes que não precisam passar por tratamentos de ativação. Salienta-se também a necessidade de testar materiais *in natura*, o que representa um ganho importante em relação aos custos de produção (WERLANG, 2013).

3.7 CASCA DA BANANA

Com o crescente aumento do cultivo e produção agrícola no Brasil, a reutilização dos subprodutos predominantes desta atividade é indispensável. No caso da produção da banana, os processos de produção de produtos em geral, acabam promovendo a geração de resíduos sólidos, que se tornam abundantemente disponíveis e relativamente baratos, podendo assim, incorporá-los em processos de tratamento de soluções aquosas de forma alternativa, buscando redução ou minimização desses resíduos. Os materiais agrícolas, tais como a casca da banana, principalmente aqueles que contêm celulose, mostram potencialidade na adsorção de diversos poluentes. Além disso, os resíduos agrícolas são uma fonte rica para a produção de carvão ativado devido ao seu baixo teor de cinzas e durabilidade (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010 apud WERLANG 2013; JAIN et al., 2009 apud WERLANG, 2013).

A banana cultivada com maior comercialização no Brasil é a *Musa Acuminata Cavendish,* nome popular banana nanica, é um alimento nutritivo, de valor acessível e tem grande impacto econômico. É constituída principalmente por carboidratos, proteínas e têm em média 70% de água em sua composição, os elementos minerais encontrados com predominância são potássio, cálcio e ferro (EMBRAPA, 2004).

Segundo a Embrapa, no Brasil foram produzidas mais de 6,7 milhões de toneladas de bananas em 2016, estima-se que 55% da produção nacional sejam destinadas para a fabricação de produtos industrializados, como bananada, banana passa, banana em flocos e banana chips. No estado do Espírito Santo, a produção em 2017 foi de 339 mil toneladas de banana, o maior consumo é da fruta *in natura*, porém é considerável a quantidade de produtores que utilizam banana como principal insumo, algumas das mais notáveis do estado são Doces Limeira localizado em Cariacica, Doces Fardini em Vargem Alta, Capixabinha doces em Alfredo Chaves e Deca Banana localizado em Santa Tereza (EMBRAPA 2018; EMBRAPA, 2004).

3.7.1 A casca da banana como biossorvente

Dentre os estudos que empregaram a casca da banana como adsorvente pode-se destacar o trabalho realizado por Boniolo (2008) no estudo da adsorção de íons de urânio (UO_2^{2+}) em soluções nítricas. As maiores taxas de remoção ocorreram testando-se a adsorção em pH 5, granulometria de 0,074mm, tempo de 30 minutos e temperatura de 30 ± 2°C. Os ensaios foram realizados a uma concentração de 25 $g.L^{-1}$ da farinha da casca de banana e verificou-se uma melhor correlação com o modelo de isoterma de Freundlich. A capacidade de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir foi de 11,50 $mg.g^{-1}$. Os dados obtidos na cinética de adsorção tiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

O trabalho realizado por Cruz et al. (2009) estuda a utilização da farinha da casca da banana (FBN) e a modificação desta com ácido cítrico (FBM) para a remoção dos íons cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}), em pH 5 e tempo de contato de 2 horas, sendo que para a FBN os valores máximos de adsorção foram 10,77, 13,06, 15,34 e 34,16 $mg.g^{-1}$ e para a FBM nas mesmas condições, 16,57, 20,78, 24,87 e 56,08 $mg.g^{-1}$ respectivamente. Seu processo de adsorção foi melhor ajustado ao modelo de Langmuir.

Sousa (2015) estudou o uso da casca da banana para a remoção contaminantes emergentes sulfametoxazol (SMX), 17α-etinilestradiol (EE2) e estrona (E1) presentes em amostras de água. Os ensaios foram conduzidos com o pH natural da mistura, pH 5,25, e as maiores taxas de remoção dos adsorvatos ocorreram quando empregou-se a concentração de 2,2 $g.L^{-1}$ da farinha da casca da banana *in natura* e

tempo de 62 minutos, já para a casca da banana modificada com HCl a concentração foi de 3,04 $g.L^{-1}$ e tempo de 66 minutos. Obtendo-se resultados de adsorção de (SMX), (EE2) e (E1) de 89, 100 e 95%, respectivamente, para a farinha *in natura*, e 100, 100 e 99%, respectivamente, para a farinha modificada com HCl.

Behling (2017) avaliou o potencial de adsorção do corante azul de metileno através da casca de banana pirolisada a 500°C por 120 minutos e carbonizada a 500°C por 15 minutos e ativada com hidróxido de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ e carbonato de potássio (K_2CO_3). Os melhores resultados foram para a farinha pirolisada e ativada com $Al_2(SO_4)_3$, com uma capacidade de adsorção máxima de 56,82 $mg.g^{-1}$ estimado pelo modelo de Langmuir. Os dados obtidos na isoterma de adsorção indicaram o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

O estudo realizado por Paniagua et al. (2015), analisou o uso da farinha da casca da banana *in natura* (FBN) e modificada (FBM) com tiosemicarbazida (CH_5N_3S) para adsorção dos íons de arsênio (As^{3-}), antimônio (Sb^{3-}) e selênio (Se^{3-}) da água do mar. As maiores taxas de adsorção ocorreram em pH 4, com concentrações de 1 $g.L^{-1}$ dos biossorventes, tempo de contato de 60 a 90 minutos. Nos ensaios de adsorção variando-se a concentração dos metais de 1,0 a 200$\mu g.L^{-1}$, obteve-se como melhores resultados de remoção, 73,57, 65,89 e 59,79% respectivamente, para a FBM. Tanto o modelo de Langmuir quanto de Freundlich se ajustaram ao processo de adsorção.

Silva (2014) estudou a adsorção de Pb^{2+} através do uso da farinha casca de banana nanica *in natura.* A máxima adsorção ocorreu nas condições de pH 5,36 e tempo ótimo de 80 minutos, obtendo-se uma capacidade de 666,67 $mg.g^{-1}$ estimado pelo modelo de Langmuir. O modelo cinético que melhor descreve a adsorção de chumbo é o de pseudo-primeira ordem, já os dados obtidos por meio dos estudos das isotermas tiveram melhor correlação com o modelo de Freundlich.

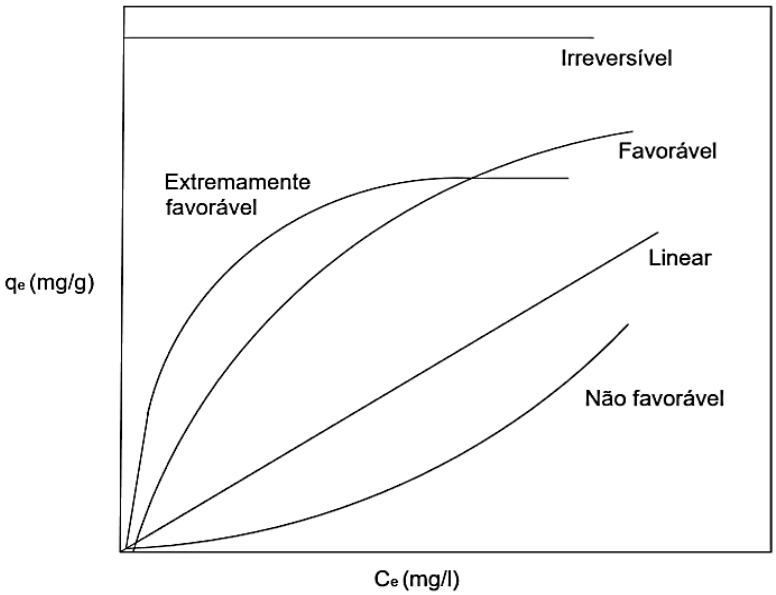
Bugiereck (2014) avaliou a eficiência da adsorção de carvão obtido da farinha da casca de banana na remoção de corante azul de metileno, através da carbonização a 400 °C por 2 horas (FCB) e também da casca da banana submetida a ativação química com H_3PO_4 0,1 $mol.L^{-1}$ e carbonização a 600 °C por 2 horas (FCA). As condições de maiores taxas de remoção do corante foram obtidas em pH 6 e tempo

de contato 20 minutos, sendo que a FCA apresentou uma capacidade adsortiva no equilíbrio de 6,89 $mg.g^{-1}$, enquanto a FCB atingiu 8,36 $mg.g^{-1}$. O processo adsortivo obteve melhor ajuste pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A FCA apresentou melhor ajuste através da isoterma de Freundlich, enquanto a isoterma de Langmuir representou melhor ajuste para a adsorção da FCB.

3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O comportamento da adsorção pode ser caracterizado pelas isotermas de adsorção, sendo representada por uma curva que demonstra a relação entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) e a concentração de material a ser adsorvido em solução (C_e) a uma dada temperatura (ALVES, 2010; HOWE et al., 2016). Os gráficos obtidos podem se comportar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre as características de adsorção como demonstrado na Figura 2 (McCABE, 1993).

Figura 2 - Possíveis comportamentos das isotermas de adsorção.



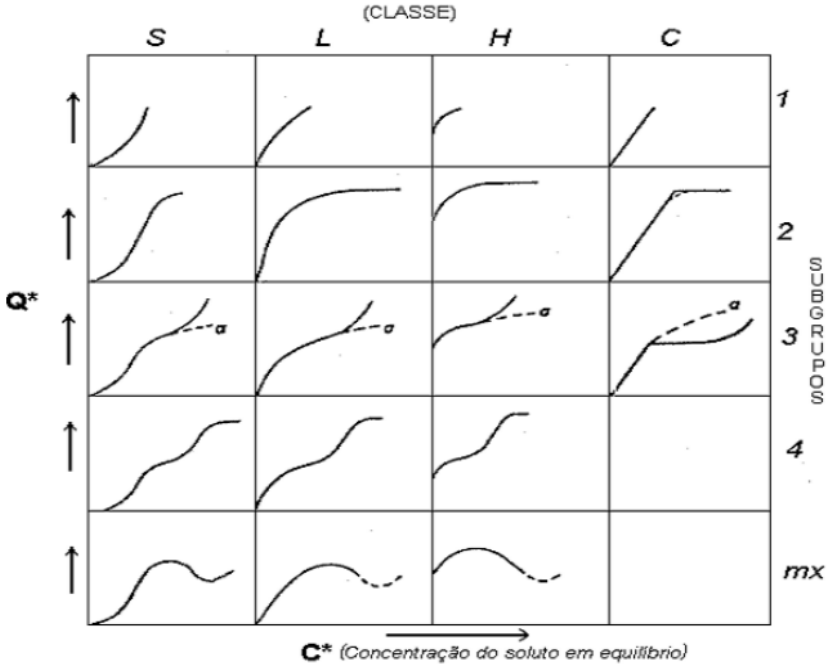
Fonte: Adaptado de (McCABE, 1993).

A isoterma descrita como não favorável para o processo de adsorção, conforme apresentado na figura 2, é caracterizada pela baixa retenção em massa de adsorvato mesmo que esteja em alta concentração de equilíbrio na solução. Isotermas irreversíveis representam uma quimissorção, na qual a massa de adsorvato retida é independente da concentração de equilíbrio. Nas isotermas

extremamente favoráveis, a massa de material retido é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase aquosa. Para as isotermas favoráveis ocorre adsorção, mas mesmo com baixa concentração de adsorvato pode ocorrer a saturação do adsorvente. No caso das isotermas lineares a massa de adsorvato retida é proporcional à concentração de equilíbrio em solução (MCCABE, 1993).

Giles e colaboradores (1960) definem ainda que as isotermas podem ser classificadas em quatro grupos (S, L, H e C) com diferentes características podendo ser observadas na Figura 3.

Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: (GILES et al., 1960).

As isotermas do grupo S, possuem a curvatura voltada para cima, apresentando um ponto de inflexão devido a competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido tornando as interações entre adsorvente adsorvato mais fracas que as interações solvente e adsorvente (GILES et al., 1960).

Já as isotermas do grupo L, ou de Langmuir tendem inicialmente a curvar para baixo devido disponibilidade dos sítios ativos que diminui ao longo do tempo, tendem a ter dificuldade de preencher sítios vagos e a interação entre as moléculas do solvente e

os sítios do adsorvente é fraca, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas (GILES et al., 1960).

O grupo H ou *high affinity*, possui a parte inicial vertical e surge quando o adsorvato tem alta afinidade pelo adsorvente. Apresenta adsorção extremamente forte em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida (GILES et al., 1960).

No grupo C ou *constant partition*, possuem o início linear, característica comum em adsorvente microporoso, indicando que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1960).

Dentre os modelos utilizados para descrever as isotermas de adsorção os de Langmuir, Freundlich e Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller (BET) são os mais empregados para caracterizar o comportamento adsortivo. Sendo que os de Langmuir e Freundlich são os modelos mais comuns e utilizados (ROCHA, 2006).

3.8.1 Isotermas de adsorção de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir descreve o equilíbrio entre a superfície da solução e uma reação química reversível estando ela baseada nas seguintes hipóteses: existem diversos sítios ativos de adsorção com formação de apenas uma camada, a afinidade dos sítios ativos pelo material a ser adsorvido é a mesma e a atividade em um sitio ativo não afeta a atividade no sitio vizinho (ALVES, 2010).

A Equação 1 é empregada para a obtenção da isoterma de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{máx}\, K_L C_e}{1+K_L C_e} \qquad (1)$$

Onde q_e é a quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$), K_L é a constante de afinidade de Langmuir ($L.mg^{-1}$) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$) (NASCIMENTO et al., 2014).

Os valores de K_L e $q_{máx}$ podem ser definidos graficamente através da linearização da Equação 1 que é expressa na Equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} * K_L} + \frac{C_e}{q_{máx}} \quad (2)$$

A quantidade de metal adsorvido, q_e, é determinada a partir da Equação 3 onde C_o é a concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$), m é a massa do adsorvente (g) e V o volume de solução (L) (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Uma característica importante que deve ser observada é o fator de separação (R_L), correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção sendo obtida através da equação abaixo (ERDOGAN et al., 2005; NASCIMENTO et al., 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Na Equação 4, o C_0 é a concentração inicial de adsorvato de maior valor ($mg.L^{-1}$).

A adsorção é dita favorável quando R_L possui valores entre 0 e 1 e para valores de R_L= 0 a adsorção é irreversível, R_L= 1 é linear e R_L> 1 ela é dita desfavorável (ERDOGAN et al., 2005).

3.8.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio para os adsorventes que tem locais de adsorção com energias diferentes e para adsorções em multicamadas (HOWE et al., 2016).

Na isoterma de Langmuir tem-se uma derivação simples, já Freundlich baseia-se na seguinte equação empírica (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde K_f representa a constante de adsorção de Freundlich ($mg^{1-(1/n)}.(g^{-1}).L^{1/n}$) e n indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície

do adsorvente. De maneira geral, a adsorção é dita favorável quando o valor de n está entre 1 e 10, sugerindo assim que alguns sítios são altamente energéticos. Quando n for igual a 1, a adsorção é linear, descrevendo que as energias para todos os sítios de adsorção são iguais. Quando o valor de n é menor do que 1, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente. Através da linearização da Equação 6 obtêm-se os valores de K_f e n (CRUZ, 2009; DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO et al., 2014).

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (6)$$

Os parâmetros da equação linearizada são obtidos utilizando os dados experimentais dos ensaios das isotermas (NASCIMENTO et al., 2014).

3.8.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção determina a quantidade de adsorvato removida em relação ao tempo, através da transferência de massa dos componentes contidos no líquido para o interior da partícula do adsorvente. O processo de adsorção ocorre após a difusão externa, difusão interfacial e adsorção do adsorvato nos sítios ativos, sendo eles as principais etapas que determinam a velocidade de adsorção. Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, entretanto os modelos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014; MONTANHER, 2009 apud STREY, 2013).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção de um sistema sólido-líquido, onde se considera que a velocidade de saturação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente podendo ser representado pela forma linear (eq. 7) (AKSU, 2001 apud NACKE, 2014; HO e MCKAY, 2004 apud NACKE, 2014 ; MOREIRA, 2008).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K_1}{2{,}303}\right)t \quad (7)$$

Onde q_t é a quantidade de material adsorvido em um tempo qualquer ($mg.g^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorvato retido por grama de adsorvente no equilíbrio, t é o tempo de equilíbrio (min) e K_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Construindo o gráfico que relaciona log (q_e-q_t) em função do tempo, obtêm-se os valores de K_1 e q_e (AKSU, 2001 apud NACKE, 2014; MOREIRA, 2008).

Já o modelo de pseudo-segunda ordem define o comportamento cinético de toda a faixa de tempo de adsorção e presume que durante o processo ocorre a troca ou o compartilhamento de elétrons, assumindo que ocorre ligação química entre o adsorvente e o adsorvato (AKSU, 2001 apud NACKE, 2014; HO; MCKAY, 1999 apud NACKE, 2014; MOHAN et al., 2006 apud MOREIRA, 2008). O modelo cinético linear pode ser expresso pela Equação 8.

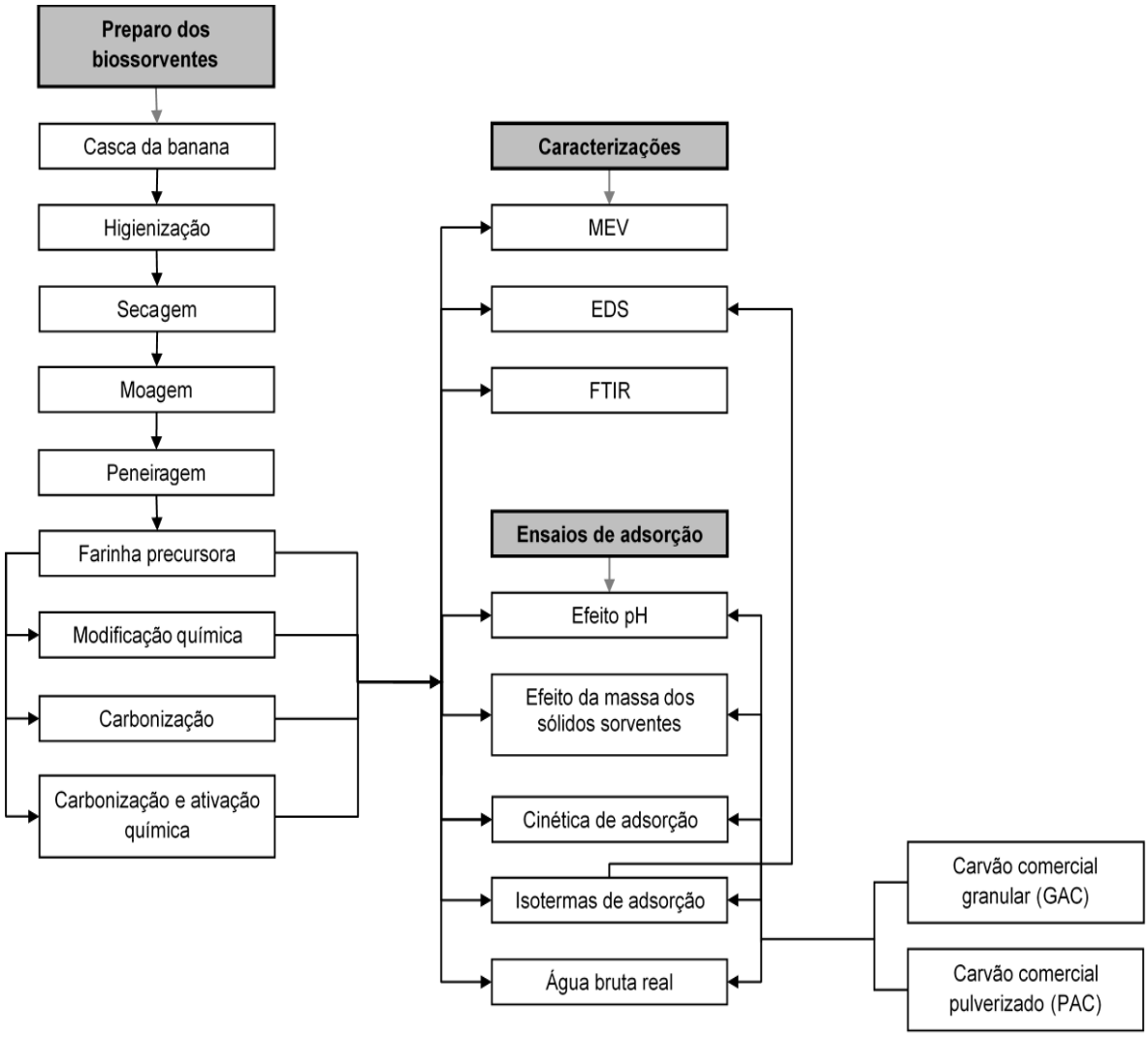
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (8)$$

Através do gráfico de $t.q_t^{-1}$ em função de t pode-se obter q_e e K_2 (constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem) (AKSU, 2001 apud NACKE, 2014; HO; MCKAY, 1999 apud NACKE, 2014; MOHAN et al., 2006 apud MOREIRA, 2008).

4 METODOLOGIA

Para a realização do trabalho, o mesmo foi dividido em três etapas principais: (I) preparação das amostras de biossorventes a partir da biomassa da casca da banana em diferentes condições experimentais, (II) caracterização das amostras dos biossorventes e (III) realização de ensaios para análise da adsorção do alumínio em solução sintética e em água bruta. O Fluxograma 1 apresenta um panorama do trabalho.

Fluxograma 1 - Principais etapas do estudo.



Fonte: Autoria própria.

O Fluxograma 1 apresenta as principais etapas desenvolvidas no presente estudo, que serão detalhadas a seguir.

4.1 SOLUÇÕES SINTÉTICAS DE ALUMÍNIO

As soluções sintéticas com concentrações de alumínio desejadas em cada experimento foram atingidas através da diluição da solução padrão de 300 $mg.L^{-1}$ que foi preparada a partir do sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) com 98% de pureza e com água desmineralizada.

4.2 METODOLOGIA ANALÍTICA DE ALUMÍNIO

Para a determinação das concentrações de alumínio em solução aquosa utilizou-se o espectrofotômetro de UV-VIS, pela técnica recomendada pelo *Standard Methods 3500 - Al B. Eriochrome Cyanine R Method* que utiliza o corante eriocromo cianina R que produz um complexo vermelho rosa que é influenciado pela concentração de alumínio. Também foi necessário construir uma curva analítica para conversão da absorbância em concentração, conforme apresentado no Apêndice A, Figura A1. As soluções com concentrações de alumínio 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e 0,8 $mg.L^{-1}$ tiveram as suas absorbâncias determinadas por meio da análise no espectrofotômetro utilizando o comprimento de onda de máxima absorção igual a 533 nm. Para a quantificação da concentração, as soluções com concentrações superiores a 0,8 $mg.L^{-1}$ de Al foram diluídas antes da leitura de absorbância.

4.3 PREPARO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES

As cascas de banana nanica foram higienizadas com água e posteriormente picadas a fragmentos de aproximadamente 4 cm^2 e secas em uma estufa a 100°C por 48 horas. Para aumentar a área superficial as cascas foram trituradas em um liquidificador e separadas em uma peneira com abertura de 35 mesh, obtendo-se a farinha precursora (FP). A partir da FP foram preparados três biossorventes por diferentes tratamentos para obtenção. A denominação atribuída a cada um dos materiais biossorventes preparados para o trabalho objeto de estudo está apresentada na Tabela 1, bem como uma breve descrição do preparo.

Tabela 1 – Biossorventes preparados a partir da farinha da casca da banana (FP).

Amostras	Nomenclatura adotada	Preparo do biossorvente
1	FP	Farinha Precursora (*In Natura)*
2	FQ	Farinha modificada quimicamente com NaOH 0,1 mol.L^{-1}
3	FC	Farinha carbonizada
4	FCQ	Farinha carbonizada e ativada quimicamente com H_3PO_4 0,1 mol.L^{-1}

Fonte: Autoria própria.

Para a obtenção da FQ foi empregada a metodologia adaptada de Sousa (2015). Uma porção de 300g da FP foi adicionado à solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L^{-1} na proporção de 1:2. A mistura foi agitada por um período de 60 minutos à temperatura ambiente e rotação de 200 rpm. Após, a FQ foi lavada com água destilada até a neutralização do pH e seca a 100 °C em estufa por 24h e em seguida colocado no dessecador.

Para a obtenção da FC e FCQ foi empregado a metodologia adaptada de Bugiereck (2014). Uma porção de 300 g da FP foi carbonizada em mufla por 120 minutos a 600 °C, obtendo, por tanto, a FC. Para obter a FCQ, uma porção de 300g da FP foi adicionada à solução de H_3PO_4 0,1 mol.L^{-1} na proporção de 1:2 por 60 minutos à temperatura ambiente e rotação de 200 rpm, após, foi seca em 100ºC em estufa por 60 minutos e submetida à carbonização em mufla por 120 minutos a 600 °C. Após as carbonizações, a FC e FCQ foram lavadas com água destilada até a neutralização do pH e secas a 100 °C em estufa por 24h e em seguida colocadas no dessecador.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização morfológica as amostras dos biossorventes foram impregnadas em uma fita adesiva de carbono que foi fixada em um suporte de amostra e posteriormente metalizadas com ouro (Au) até a espessura de aproximadamente 30 nm, por meio de um metalizador Sputter Q150R ES da Quorum Technologies. Após a metalização, as amostras foram submetidas à

microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio do microscópio EVO 50H da Zeizz, utilizando-se uma tensão de aceleração de 20 kV, com ampliações de 600 e 4000 vezes.

4.4.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

Para a análise elementar das amostras dos biossorventes foi realizado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), por meio do microanalisador de raio-X Bruker XFlash Detector 6/10 acoplado ao microscópio EVO 50H da Zeizz de análise por MEV. Essa análise foi realizada para as amostras dos biossorventes antes e após a adsorção. A análise pós adsorção foi feita nos biossorventes que foram empregados nos ensaios de isotermas com solução sintética de concentração inicial de 15 $mg.L^{-1}$ de Al, que foram lavados com água desmineralizada com pH próximo a 7 e secas em estufa.

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a determinação dos grupos funcionais que possivelmente influenciam e participam do processo de adsorção, que compõem a FP, FQ, FC e FCQ, por meio da interpretação das frequências de vibrações específicas das ligações químicas das substâncias, foi realizada a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrômetro da Perkin Elmer Spectrum One equipado com cristal de refletância total atenuada (ATR), na região entre 600 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}.

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Todos os estudos para análise de adsorção do adsorvato de interesse nesse trabalho foram realizados em processo de batelada, adaptando-se as metodologias de Cruz (2009), Nacke (2014) e Zanella (2012), em triplicata, para cada um dos materiais apresentados na Tabela 1. Também foi realizado ensaio de adsorção com materiais comerciais, carvão em pó (PAC) e carvão granular comercial (GAC), com a mesma metodologia.

O pH das soluções sintéticas de Al foram ajustadas com solução de NaOH e H_2SO_4 a 0,1 $mol.L^{-1}$ de modo a não modificar a concentração inicial da solução.

Ao final de cada experimento, uma alíquota de 20 mL de cada mistura foi retirada e centrifugada para a remoção do sobrenadante. A concentração de alumínio no sobrenadante foi então mensurada.

4.5.1 Efeito do pH da solução no processo adsortivo do alumínio

No estudo do efeito do pH no processo adsortivo do alumínio, 0,2 g dos sólidos sorventes foram colocados em 50 mL de solução sintética de Al a uma concentração inicial de 15 $mg.L^{-1}$. O pH das soluções sintéticas de Al foram ajustadas nos pontos 2, 3, 4, e 12. As amostras foram agitadas em uma mesa agitadora a 200 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente.

4.5.2 Efeito da massa do adsorvente no processo adsortivo do alumínio

Em função do resultado obtido no estudo do efeito pH foram realizados testes para avaliar o efeito da massa do adsorvente no processo adsortivo. Diferentes quantidades de massa dos sólidos sorventes, 20; 50; 100; 200; 500; 1000 e 1200 mg, foram testadas em 50 mL de solução sintética de alumínio a uma concentração de 15 $mg.L^{-1}$. As amostras foram agitadas em uma mesa agitadora a 200 rpm por 15 minutos a temperatura ambiente.

4.5.3 Cinética de adsorção

Com os resultados das condições ideais de pH e massa, os ensaios para avaliação da cinética de adsorção foram realizados analisando os tempos de 5; 10; 15; 40; 60; 90 e 120 minutos de contato entre os sólidos sorventes e o adsorvato. Nesta etapa os sólidos sorventes foram testados em 50 mL de solução sintética de alumínio a uma concentração de 15 $mg.L^{-1}$ e colocadas em uma mesa agitadora a 200 rpm e temperatura ambiente.

4.5.4 Isotermas de adsorção

A partir dos valores ótimos de pH, massa e tempo de contato, iniciou-se o estudo das isotermas de adsorção. Nesta etapa os sólidos sorventes foram testados em 50 mL de solução sintética de alumínio nas concentrações de 0,5; 1; 5; 15; 40; 60; 80 e 100 $mg.L^{-1}$ e colocados em uma mesa agitadora a 200 rpm a temperatura ambiente.

4.5.5 Ensaio em água bruta real

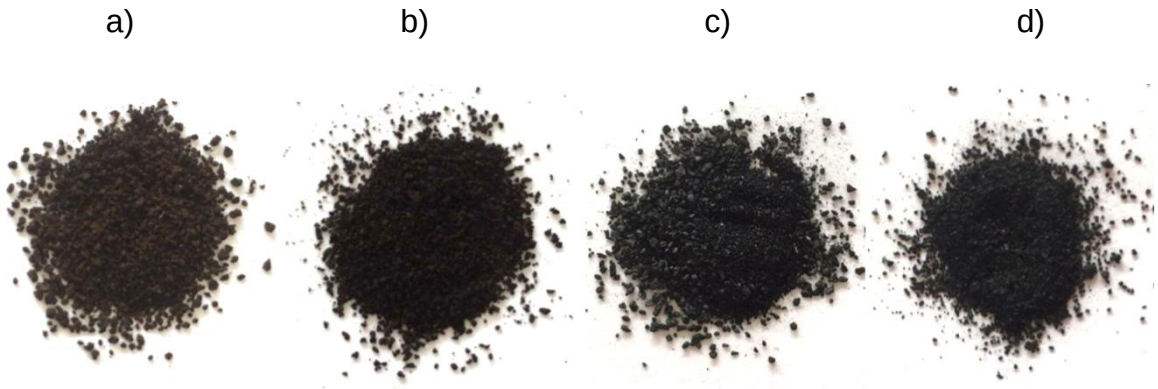
Nas mesmas condições realizadas para as soluções sintéticas, a partir dos valores ótimos de pH, massa e tempo de contato, foi realizado o ensaio de adsorção do alumínio em uma amostra de água bruta real pelos sólidos sorventes. Para isso, a amostra de cada sólido sorvente foi testado em 50 mL da água bruta do Rio Riacho do distrito da Vila do Riacho, Aracruz - ES, na faixa de concentração encontrada. As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora a 200 rpm e temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES

A Figura 4 apresenta as características visuais de cada uma das amostras dos biossorventes preparados. Analisando o aspecto visual das amostras, observa-se que os processos de obtenção dos diferentes biossorventes reduziram o tamanho dos grânulos dos sólidos se comparado com a farinha precursora, o que era esperado, devido à volatilização e o arraste químico dos compostos presentes na farinha precursora.

Figura 4 - Biossorventes obtidos a partir da farinha precursora da casca da banana: a) FP b) FQ c) FC d) FCQ.



Fonte: Autoria própria.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

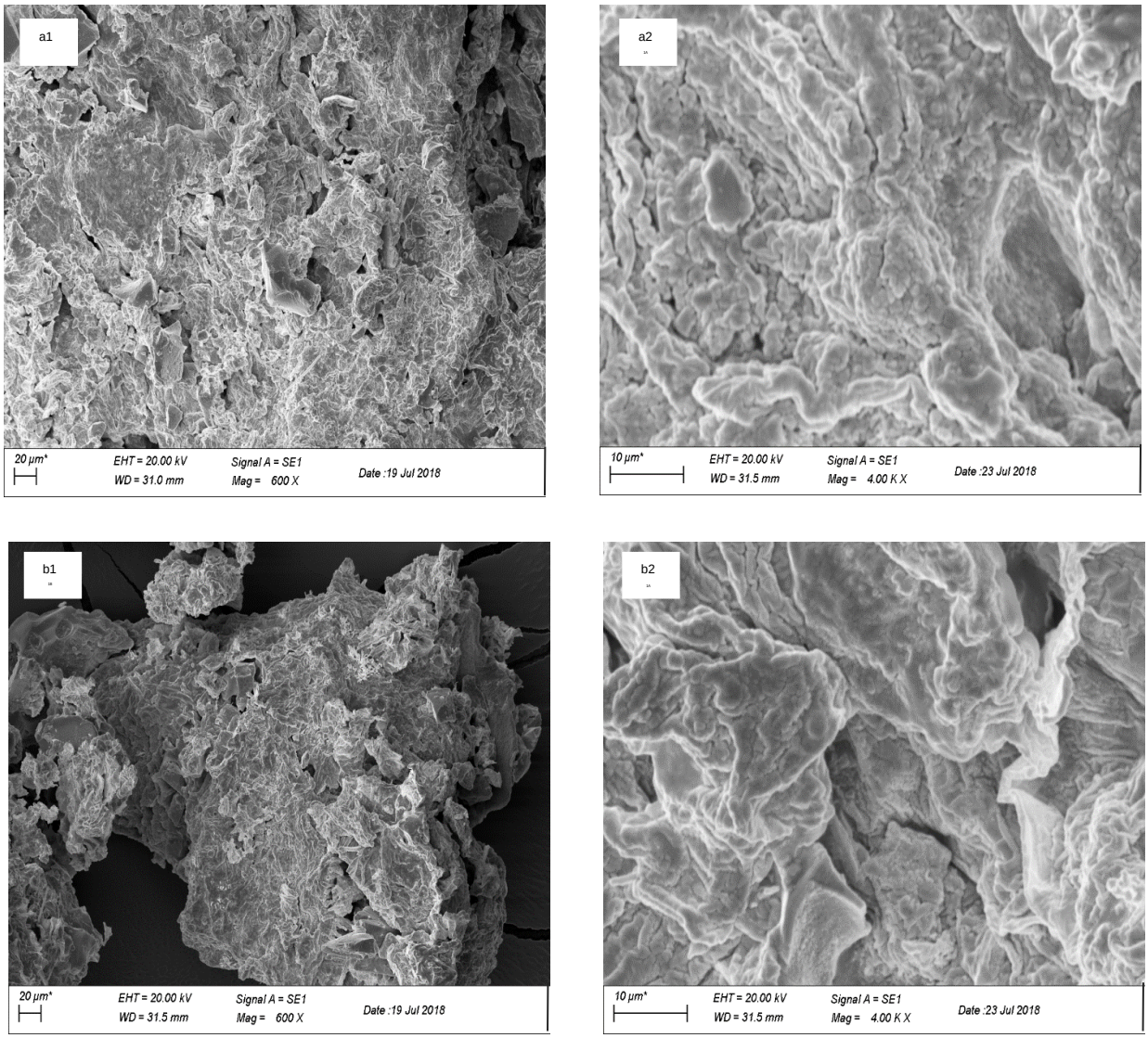
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

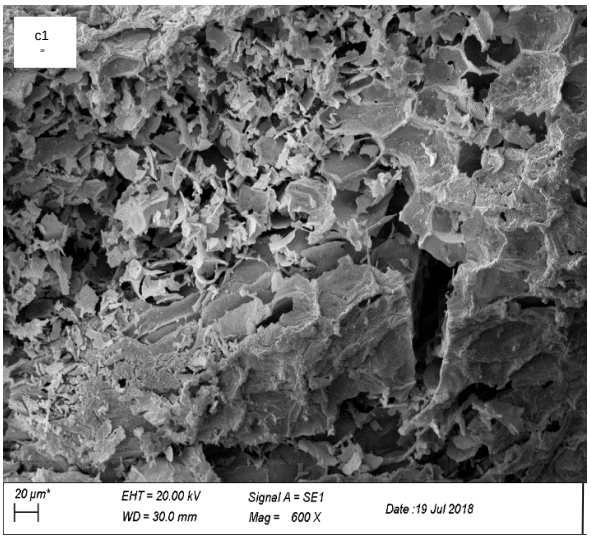
A Figura 5 apresenta as imagens obtidas na MEV das amostras MP, FQ, FC, e a FCQ com ampliações de 600 e 4.000 vezes.

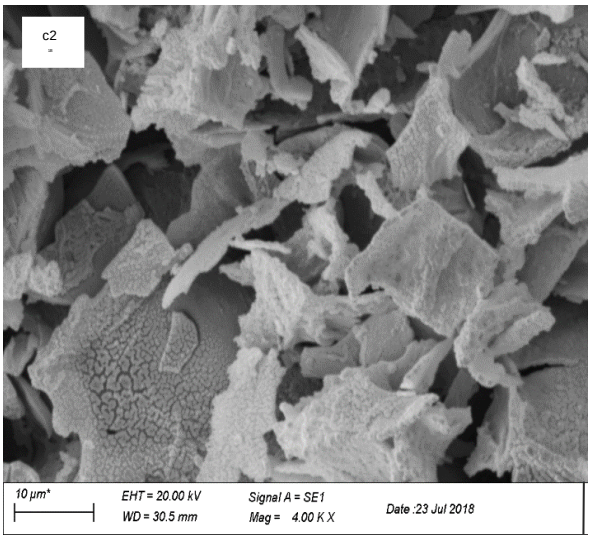
Comparando a Figura 5, a1 e a2 da FP com b1 e b2 da FQ, é possível verificar que o tratamento químico com NaOH 0,1 $mg.L^{-1}$ não indicou grandes mudanças na estrutura morfológica do material precursor. No entanto, as micrografias da Figura 5 c1 e c2 da FC e d1 e d2 da FCQ possibilitam interpretar que os dois materiais

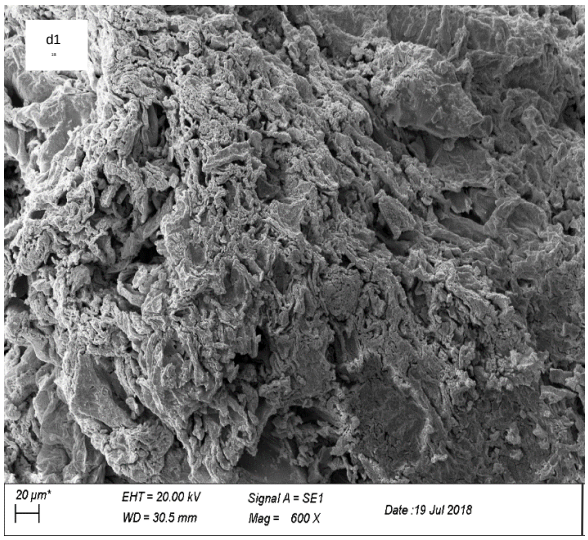
apresentam uma morfologia bastante irregular em relação à FP, sugerindo a formação de uma superfície porosa que foi provocada pela volatilização de compostos na etapa de carbonização e pelo arraste químico de compostos na etapa de ativação química com H_3PO_4 0,1 mol.L^{-1}, podendo indicar que essa etapa do processo provocou aos biossorventes aumento da área superficial para adsorção.

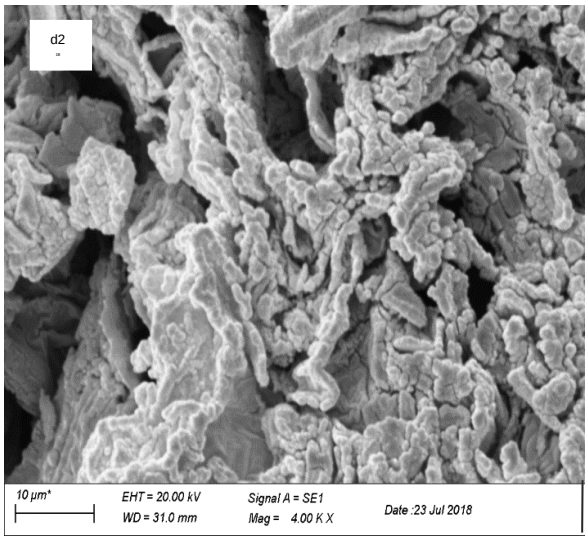
Figura 5 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MP (a1: 600X, a2: 2.400x), FQ (b1: 600X, b2: 2.400x), FC (c1: 600X, c2: 2.400x), FCQ (d1: 600X, d2: 2.400x).











Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) antes da adsorção

A análise química elementar, por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) permitiu a determinação dos elementos e suas proporções nos biossorventes. A Tabela 2 apresenta o resultado da análise elementar que se apresentaram em maiores proporções nos biossorventes antes do processo de adsorção.

Tabela 2 - Elementos obtidos em maior proporção nos biossorventes.

Amostra	Composição mássica (%)							
	C	O	Si	P	K	Ca	Fe	Na
FP	49,21	49,64	0,19	0,06	0,19	0,03	0,01	0,17
FQ	49,28	49,62	0,16	0,05	0,11	0,03	0	0,21
FC	67,16	21,63	0,52	0,43	3,87	1,19	3,86	0
FCQ	65,05	22,68	0,82	1,94	4,49	1,44	2,85	0

Fonte: Autoria própria.

Através dos dados apresentados na Tabela 2 verifica-se a presença do carbono (C), oxigênio (O), silício (Si), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe) e sódio (Na). Os percentuais de carbono na FC e FCQ aumentaram consideravelmente em comparação com a FP e FQ. Nota-se também a redução do O e Na, e o aumento do teor do Ca, Fe, Si, P e K, o que pode estar relacionado à volatilização de compostos na etapa de carbonização e de arraste químico na etapa de ativação. O aumento significativo do P na FCQ pode estar associado ao uso do H_3PO_4 que foi utilizado para ativação do carvão.

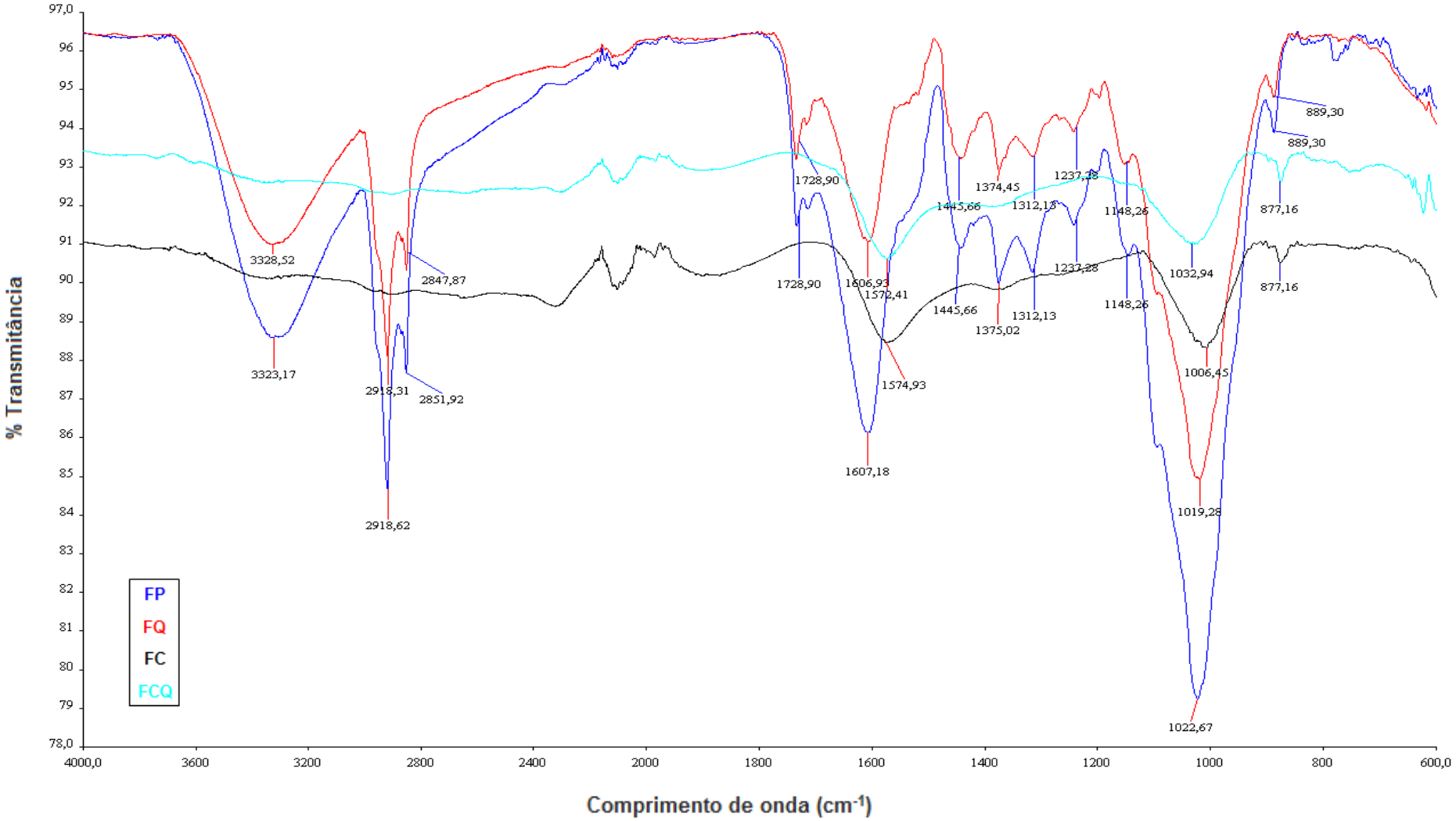
No estudo de Paniagua (2015) encontrou-se na farinha percussora proveniente da casca de banana um teor de carbono próximo de 47,13%, já Behling (2017) obteve em seus resultados valores em torno de 55,84%. No estudo desenvolvido por Gondim (2005), a casca da banana in natura também apresentou a presença do Ca (0,067%), Fe (0,00126%), Na (0,0543%) e K (0,30%). Assim, observa-se que os elementos identificados se assemelham com os apresentados em estudos anteriores.

O alumínio, principal elemento de interesse neste estudo, não foi detectado na análise. Então, verifica-se que não há risco da quantificação do mesmo sendo causada por outra fonte que não a própria amostra de água, seja a solução sintética ou a água bruta.

5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite a identificação dos principais grupos funcionais que compõem o material precursor, bem como a perda dos grupos funcionais nas etapas de tratamento químico com NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$, carbonização e ativação com H_3PO_4 0,1 $mol.L^{-1}$. A identificação dos grupos funcionais permite conhecer os componentes que possivelmente interagem com o adsorvato durante o processo adsortivo (BONIOLO, 2008). Os espectrogramas para cada amostra estão apresentados na Gráfico 1.

Gráfico 1 - Análises FTIR para as amostras da MP, FQ, FC, e a FCQ.



Fonte: autoria própria.

Na literatura alguns estudos apresentam espectogramas que identificam os principais grupos funcionais que compõem a casca da banana e de outros materiais lignocelulósicos, sendo possível verificar bandas de comprimento de onda semelhantes aos apresentados pelos biossorventes em estudo. Analisando o Gráfico 1, observa-se um grande número de bandas de absorção, demonstrando uma natureza complexa dos biossorventes. As bandas largas nas regiões aproximadas em 3328 e 3323 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos vibracionais de ligações O-H de alcoóis, fenóis, ácidos carboxílicos ou de moléculas de água, característicos da celulose e lignina, e de ligação N-H do grupo funcional amina (BONIOLO, 2008; CRUZ, 2009; MARIN, 2013; PANIAGUA, 2015; STREY, 2013; ZIMMERMANN, 2014). As bandas da região 2918, 2851 e 2847 cm^{-1} podem estar relacionadas aos estiramentos vibracionais das ligações C-H dos grupos de alcanos alifáticos (BEHLING, 2017; BONIOLO, 2008; PANIAGUA, 2015). As bandas na região de 1728 cm^{-1} evidenciam ligações de C=O indicando a presença de carbonilas de ésteres e ácidos carboxílicos (CRUZ, 2009; PANIAGUA, 2015). As bandas em 1607, 1572, 1574, 1445 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C=C de estruturas aromáticas (LAGE JÚNIOR, 2016; STREY, 2013; ZIMMERMANN, 2014). As regiões entre 1000 a 1400 cm^{-1} são característicos para a vibração de ligações C-O em grupos ésteres, éteres, fenóis, lactonas, ácidos carboxílicos e anidridos carboxílicos (BEHLING, 2017). A banda em 889 e 877 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações de aminas ou a presença de grupos funcionais de fosfato (BEHLING, 2017; PANIAGUA, 2015).

Analisando os espectrogramas da FQ, FC e FCQ (Gráfico 1), em relação à FP, observa-se que as intensidades das bandas diminuíram gradativamente para os diferentes métodos de obtenção dos biossorventes. Além disso, para a FC e FCQ, percebe-se uma brusca redução da intensidade do pico ou desaparecimento das bandas atribuídas às ligações O-H e N-H (3323 cm^{-1}), C-H (2918 cm^{-1}), C=O (1728 cm^{-1}) e de algumas bandas complementares característicos das ligações C-O (1148 a 1445 cm^{-1}). No entanto, a FP e FQ não apresentaram diferenças significativas entre eles nos espectros obtidos além das diferenças de intensidade das bandas, assim como a FC e FCQ.

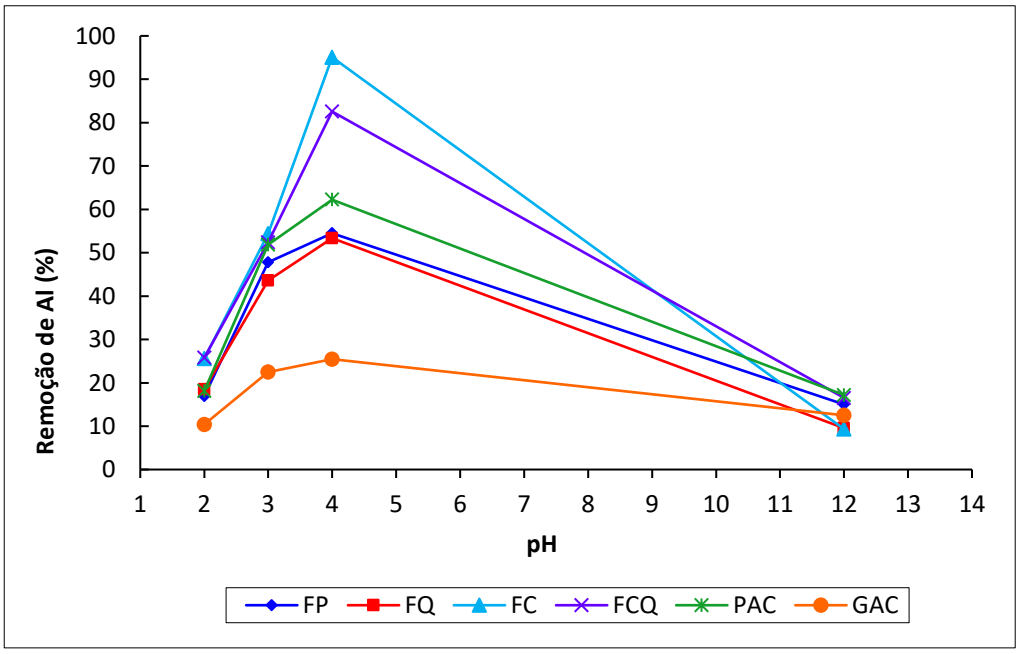
Boniolo (2008) sugere que os principais grupos responsáveis pela adsorção de metais sejam os grupos carbonilas e hidroxilas, que estão presentes em toda estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados que totalizam uma carga negativa favorável para a fixação dos íons metálicos de carga positiva. Além desses, os grupos de álcoois, fenóis e éteres também tendem estabelecer uma interação com os íons metálicos (DEMIRBAS, 2008 apud BIANCHIN, 2011; RASKIN; KUMAR; DUSHENKOV, 1994 apud BIANCHIN, 2011). Nessa análise foi possível verificar a presença dos grupos supracitados nos biossorventes obtidos, o que pode ser favorável para adsorção dos íons de alumínio.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Efeito do pH da solução no processo adsortivo do Al

Os resultados dos estudos da influência do pH no processo adsortivo das espécies de Al pelos sólidos sorventes, estão apresentados no Gráfico 2 e os seus valores estão apresentados no Apêndice A, Tabela A1.

Gráfico 2 - Influência do pH no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se pelo Gráfico 2 que a adsorção foi dependente do pH da solução para todos os adsorventes estudados, sendo que o processo adsortivo é favorecido para valores de pH acima de 2 até o pH 4, faixa na qual as espécies de Al se apresentam predominantemente na forma catiônica, Al^{3+}, e cai bruscamente no pH 12 quando as espécies de Al se apresentam predominantemente na forma aniônica, $Al(OH)_4^-$. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que em meios ácidos, ocorre a competição entre o próton H^+ e os cátions Al^{3+} pelos sítios de adsorção dos adsorventes e, consequentemente, a protonação limita a aproximação dos cátions de Al^{3+} pela ação das forças repulsivas, assim, o aumento do pH 2 para 4 tende a diminuir esse efeito favorecendo a adsorção conforme observado, uma vez que a disponibilidade dos íons H^+ é reduzida. De forma similar, em meios básicos os sítios dos adsorventes estão desprotonados, assim, no ponto de pH 12 a aproximação das espécies aniônicas $Al(OH)_4^-$ é limitada pela ação das forças repulsivas, promovendo, por tanto, uma baixa adsorção (STUMM E MORGAN 1996 apud TARPANI, 2012).

Nas proximidades da faixa do pH 4,5 ao 11 observou-se a formação de precipitados de hidróxidos de alumínio ($Al(OH)_3$), confirmando o comportamento do Al que é apresentado na literatura por Stumm e Morgan (1996 apud TARPANI, 2012) que diz que a formação do sólido de hidróxidos de alumínio é obtido na faixa de pH 5,2 ao 8,8 e que os hidróxidos de alumínio poliméricos aparecem no intervalo de pH 4,7 a 10,5. A precipitação do metal provoca a turbidez na solução e impossibilita as interações entre os grupos funcionais presentes no adsorvente e os íons em solução, o que conduz a uma interpretação errônea por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção (FAROOQ et al., 2011; SOUSA, 2007). Desta forma, somente foram estudados os pontos de pH 2, 3, 4 e 12, visto que nesses pontos as espécies de alumínio se apresentam solubilizadas no meio aquoso.

Baseado nos resultados obtidos nesta análise, verificou-se que o pH 4 propiciou um maior percentual de remoção de Al da solução, logo, o pH para experimentos subsequentes foi fixado em 4,0.

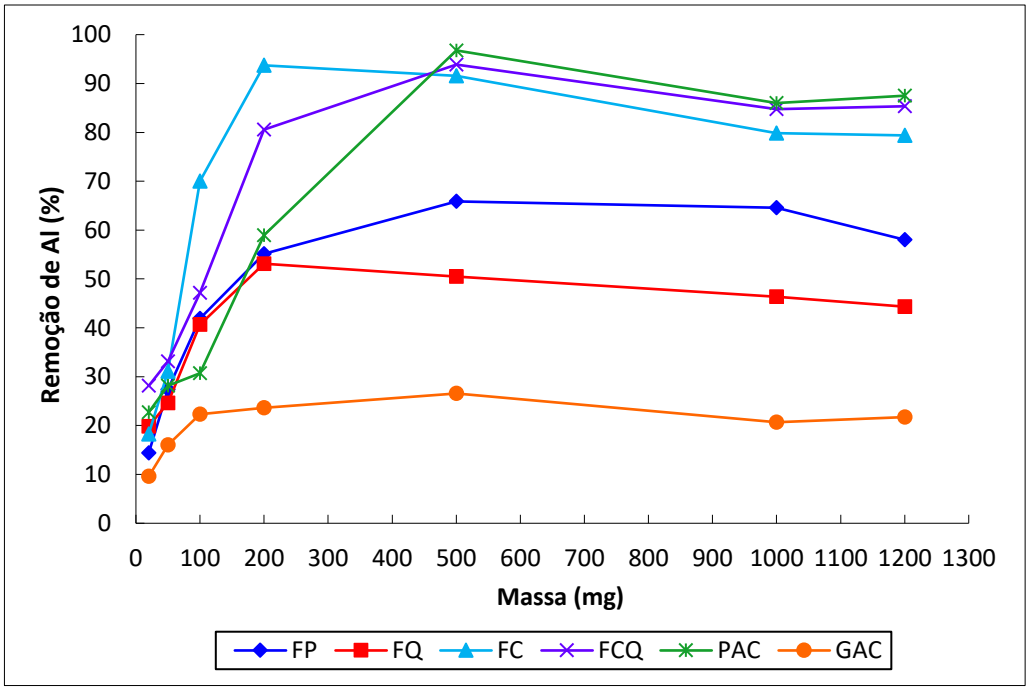
Estudos semelhantes desenvolvidos por Singh, Parikh e Pant (2006) que empregou a casca de arroz in natura, a casca de arroz carbonizada e o GAC na remoção do Al

e por Paniagua (2015) que investigou o uso da casca da banana *in natura* e quimicamente modificada com tiosemicarbazida para adsorção de arsênio (As), antimônio (Sb) e selênio (Se) também verificaram que o pH próximo a 4 propiciou a maior remoção dos adsorvatos. Boniolo (2008) realizou estudos de adsorção de urânio (U) pela casca de banana *in natura* e verificou a maior taxa de remoção ocorreu em pH 5, acima desse ponto verificou-se a formação de precipitados de hidróxidos de urânio, razão pela qual foi estudado somente o intervalo de pH 2 a 5.

5.3.2 Efeito da massa do adsorvente no processo adsortivo do Al

Os resultados dos estudos da influência da massa dos sólidos sorventes no processo adsortivo do Al, para pH 4 com diferentes massas, estão apresentados no Gráfico 3 e os seus valores estão apresentados no Apêndice A, Tabela A2.

Gráfico 3 - Influência da massa no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ,



Fonte: Autoria própria.

Pelo Gráfico 3 percebe-se que a taxa de remoção do Al da solução aumentou até a massa de 200 mg da FC e FQ e 500 mg da FP, FCQ, GAC e PAC. Para quantidades maiores, verificou-se diminuição da remoção de alumínio, o que pode ser atribuído à formação de aglomerados que foram observados durante os experimentos, devido a formação de sítios ativos vazios no interior dos aglomerados formados (MONTANHER, 2009 apud STREY, 2013; OZER et al., 2004 apud STREY, 2013).

Considerando que os estudos de massa dos adsorventes foram realizados em 50 mL de solução e calculando a concentração de acordo com a quantidade em massa dos sólidos sorventes que proporcionaram maior taxa de remoção do metal, encontra-se concentração de 4 $g.L^{-1}$ para FC e FQ e 10 $g.L^{-1}$ para FP, FCQ, GAC e PAC.

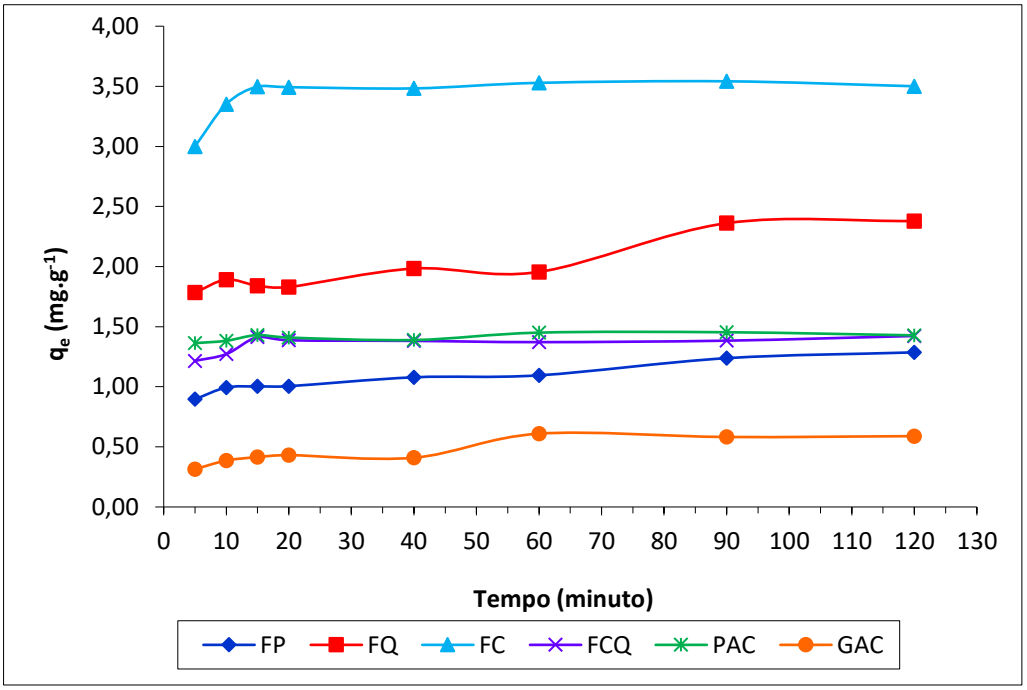
De maneira geral, nos estudos usados como referência da literatura que investigaram a influência da massa dos adsorventes nos processos adsortivos verificou-se que a taxa máxima de remoção dos adsorvatos ocorreu com a concentração dos adsorventes em torno de 8 a 50 $g.L^{-1}$, assim, pode-se considerar que a concentração de 4 $g.L^{-1}$ da FC e FQ e 10 $g.L^{-1}$ da FP, FCQ, GAC e PAC estão próximos ao que é apresentado na literatura e, assim como o GAC e o PAC, as concentrações verificadas da FP, FQ, FC e FCQ são baixas, o que pode possibilitar uma eficiente remoção de Al a uma quantidade reduzida de adsorvente (BIRON, 2016; CASARIN, 2014; MOREIRA, 2008; NACKE, 2014; PANIAGUA, 2015; TAVARES, 2015; ZANELLA, 2012).

Baseado nos resultados obtidos nesta análise, verificou-se que a concentração de 4 $g.L^{-1}$ da FC e FQ e 10 $g.L^{-1}$ da FP, FCQ, GAC e PAC proporcionaram os maiores percentuais de remoção de Al da solução, entendendo-se, portanto, que essas concentrações devem ser empregadas nos experimentos posteriores.

5.3.3 Cinética de adsorção

Os ensaios desta etapa foram realizados nas condições que proporcionaram maior taxa de remoção do metal e que foram definidas nos estudos anteriores, sendo elas, pH 4 e massa de 200 mg da FC e FQ e 500 mg da FP, FCQ, GAC e PAC. Os resultados dos estudos da cinética de adsorção no processo adsortivo das espécies de Al pelos sólidos sorventes em estudo estão apresentados no Gráfico 4 e os seus valores estão apresentados no Apêndice A, Tabela A3.

Gráfico 4 - Influência do tempo no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se pelo Gráfico 4 um rápido crescimento da quantidade de alumínio adsorvida para todos os materiais em estudo, o que pode ser atribuído a uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis pelos materiais no início da adsorção capazes de se ligarem aos íons de alumínio. Os sólidos sorventes FC, FCQ e PAC alcançaram o equilíbrio em 15 minutos de adsorção, após esse período a relação entre a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente se mantém constante. O GAC após o rápido crescimento alcançou o equilíbrio apenas em 60 minutos de adsorção. Já os materiais FP e FQ após os 15 minutos de adsorção obtiveram um brando crescimento do Al adsorvido por gramas dos adsorventes até 90 minutos de ensaio, onde foi alcançando o equilíbrio, não apresentando alterações significativas na quantidade de material adsorvido após esse período.

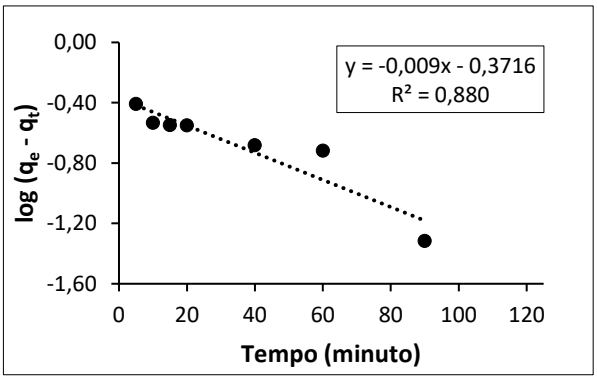
De maneira geral, os estudos com biossorventes apresentaram variações do tempo de contato ideal entre 15 e 240 minutos (CRUZ, 2009; FOLZKE, 2013; NACKE, 2014; RIMAR, 2013; SILVA, 2014; STREY, 2013). Considerando o tempo de contato indicado nos estudos dos autores citados, percebe-se que 15, 60 e 90 minutos podem ser vistos como relativamente rápidos. Uma rápida adsorção é extremamente desejável para um adsorvente, aumentando a sua viabilidade e o potencial uso em

processos de descontaminação em sistemas de batelada ou leito fixo (NACKE, 2014).

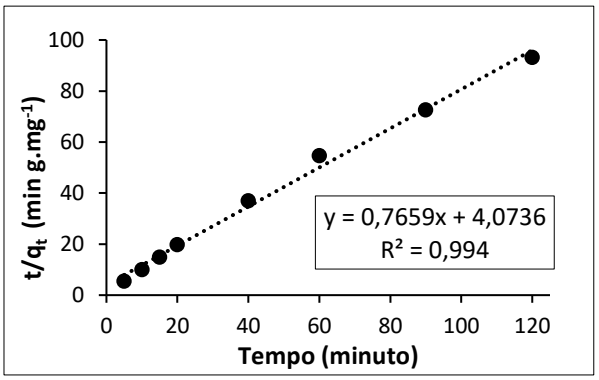
O tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato fornece informações importantes a respeito dos mecanismos que controlam o processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; ROCHA et al., 2012). Assim, para verificar os mecanismos que controlam o processo de adsortivo, realizou-se o estudo da cinética de adsorção testando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem que podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 - Linearizações dos modelos cinéticos de adsorção dos íons metálicos de Al pela FP (a) FQ (b) FC (c) FCQ (d) GAC (e) e PAC (f) para os modelos de Pseudo-primeira ordem (1) e Pseudo-segunda ordem (2).

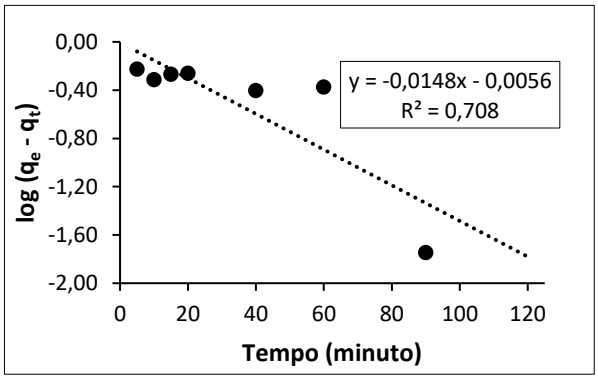
a.1)



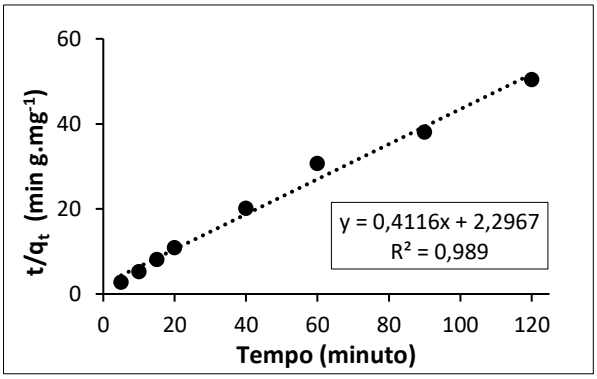
a.2)



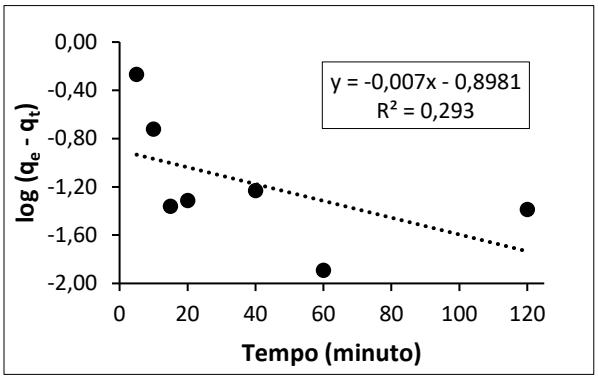
b.1)



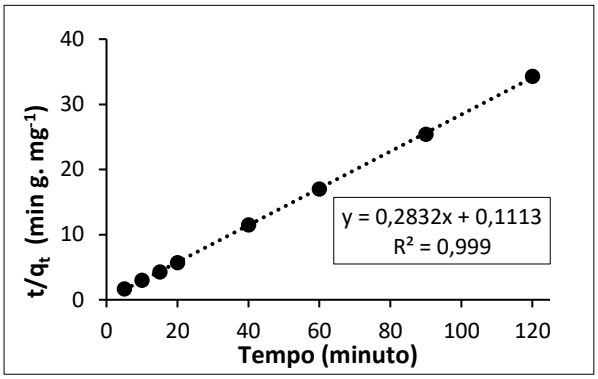
b.2)



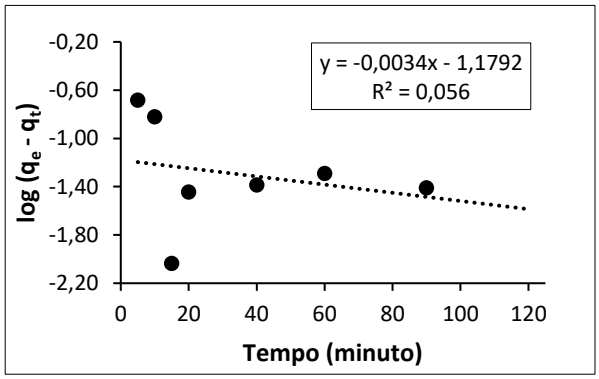
c.1)



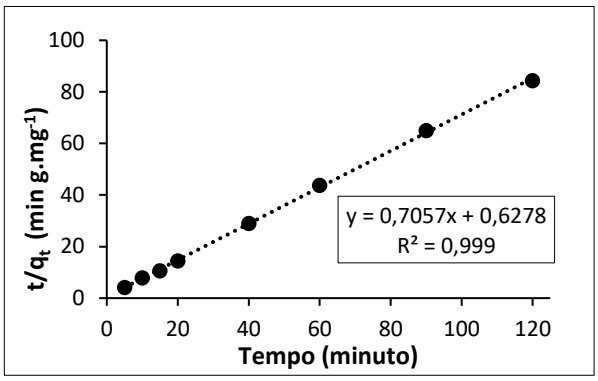
c.2)



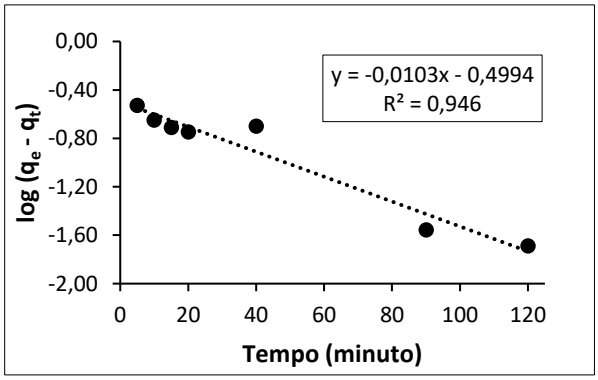
d.1)



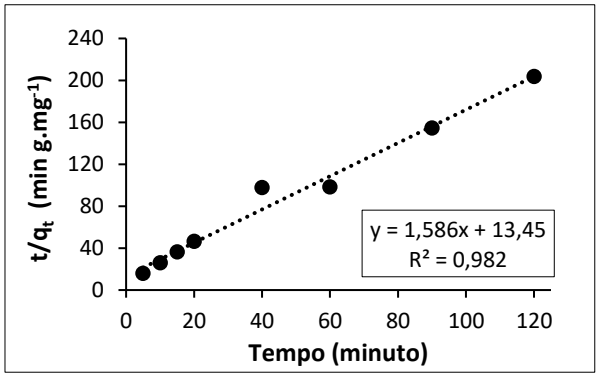
d.2)



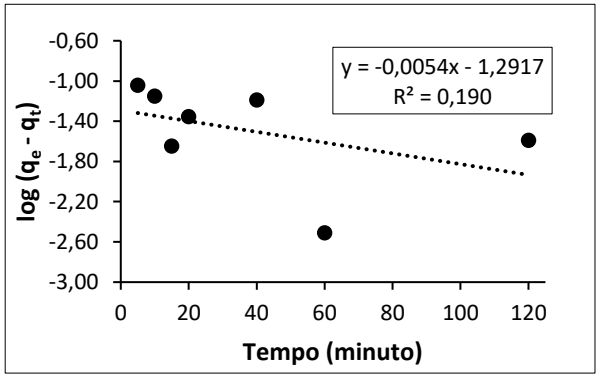
e.1)



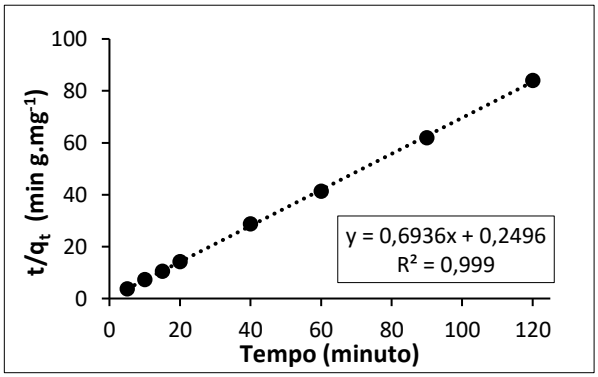
e.2)



f.1)



f.2)



Fonte: Autoria própria.

Uma boa correlação dos dados cinéticos revela como satisfatório o mecanismo de adsorção, para isso, é necessário que o coeficiente de determinação (R^2) de cada modelo seja comparado. Na Tabela 3, são apresentados os dados cinéticos relativos aos ajustes do modelo de pseudo-primeira e segunda ordem para os materiais adsorventes em estudo.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos na linearização dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC na adsorção do Al.

Modelo	**Parâmetro**	**Adsorvente**					
		FP	**FQ**	**FC**	**FCQ**	**GAC**	**PAC**
Pseudo-primeira ordem	**K_1 (min^{-1})**	0,021	0,041	0,016	0,008	0,024	0,012
	q_e (mg g^{-1}) - experimental	1,286	2,379	3,542	1,423	0,610	1,454
	q_e (mg g^{-1}) - calculado	0,425	0,987	0,126	0,066	0,317	0,051
	R^2	0,880	0,708	0,293	0,056	0,946	0,190
Pseudo-segunda ordem	**K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})**	0,144	0,074	0,721	0,793	0,187	1,927
	q_e (mg g^{-1}) - experimental	1,286	2,379	3,542	1,423	0,610	1,454
	q_e (mg g^{-1}) - calculado	1,306	2,430	3,531	1,417	0,631	1,442
	R^2	0,994	0,989	0,999	0,999	0,982	0,999

Fonte: Autoria própria.

Conforme os dados apresentados na Tabela 3, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste em relação ao modelo de pseudo-segunda ordem, tendo em vista que o coeficiente de determinação (R^2) obtido por ele se apresentou mais próximos a 1. O comparativo dos valores de q_e calculados e os q_e experimentais também é um indicativo de que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta o melhor ajuste, tendo em vista que esses valores se apresentaram mais próximos em relação ao apresentado pelo modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica o fenômeno de adsorção química. Neste tipo de adsorção ocorre a troca de elétrons entre os sólidos e o adsorvato, ocasionando uma forte ligação entre eles e a irreversibilidade do processo de adsorção (ALVES, 2010; ATKINS, 2013; HO; MCKAY, 1999 apud NACKE, 2014).

5.3.4 Isotermas de adsorção

5.3.4.1 Análise do percentual de remoção de alumínio

Os experimentos de adsorção com diferentes concentrações iniciais do adsorvato fornecem informações quanto à capacidade de adsorção do adsorvente. Assim, foi verificada a influência da concentração inicial do Al no processo adsortivo nas condições que proporcionaram maior taxa de remoção do metal, sendo elas, pH 4, massa de 200 mg da FC e FQ e 500 mg da FP, FCQ, GAC e PAC, e tempo de contato de 15 minutos para os sólidos sorventes FC, FCQ e PAC, 60 minutos para GAC e 90 minutos para FP e FQ. Os resultados dos estudos do efeito da concentração inicial de Al no processo adsortivo pelos sólidos sorventes em estudo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagens de remoção do Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.

Sólido Sorvente	**Remoção (%)**							
	C_0 (mg.L^{-1})							
	0,5	**1**	**5**	**15**	**40**	**60**	**80**	**100**
FP	93,35 ± 0,57	96,63 ± 1,03	96,45 ± 1,92	83,56 ± 1,23	84,89 ± 2,13	69,53 ± 1,09	49,38 ± 1,83	37,82 ± 2,07
FQ	80,62 ± 0,89	84,73 ± 1,66	86,19 ± 1,44	61,87 ± 1,96	48,04 ± 0,62	30,01 ± 0,98	24,95 ± 1,01	18,11 ± 0,93
FC	71,10 ± 0,63	86,64 ± 0,78	96,21 ± 1,73	95,20 ± 2,01	58,61 ± 0,39	41,39 ± 1,79	29,87 ± 1,33	23,45 ± 1,66
FCQ	74,38 ± 0,54	88,83 ± 1,17	93,41 ± 0,69	94,03 ± 1,82	46,09 ± 1,91	28,99 ± 1,56	16,12 ± 0,71	14,17 ± 0,91
GAC	75,20 ± 1,39	82,26 ± 1,31	93,41 ± 1,05	43,40 ± 0,71	28,23 ± 1,28	21,12 ± 1,42	14,78 ± 0,49	11,55 ± 0,56
PAC	66,17 ± 0,96	84,73 ± 1,09	94,21 ± 0,97	94,53 ± 1,45	85,51 ± 1,11	63,03 ± 1,61	47,22 ± 0,99	33,72 ± 0,73

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 4 demonstram que os materiais adsorventes analisados apresentaram um comportamento semelhante, ocorrendo inicialmente um aumento da taxa de remoção e posteriormente uma diminuição com o aumento na concentração inicial do metal em solução. A diminuição da eficiência de remoção

com o incremento da concentração inicial de alumínio em solução pode ser explicada pelo fato de que a competição dos íons metálicos pelos sítios livres é proporcional ao aumento da concentração, reduzindo a eficiência de remoção do mesmo, já que os sítios livres ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (MONTANHER, 2009 apud STREY, 2013).

Na avaliação das porcentagens de remoção de Al pelos sólidos sorventes (Tabela 4), verifica-se que o máximo percentual de remoção pela FP foi de aproximadamente 96,63% na concentração inicial de 1 $mg.L^{-1}$, a FQ, FC e o GAC promoveram uma remoção de 86,19%, 96,21% e 93,41% na concentração inicial de 5 $mg.L^{-1}$, a FCQ e o PAC promoveram 94,03% e 94,53% de remoção do alumínio na concentração inicial de 15 $mg.L^{-1}$, respectivamente.

Os resultados dos experimentos de adsorção em diferentes concentrações iniciais do adsorvato também possibilitaram avaliar a capacidade dos sólidos sorventes reduzirem a concentração do alumínio na água para o VMP de 0,2 $mg.L^{-1}$ que é estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro baseado na Portaria de Consolidação nº 5, anexo XX, a fim de adequá-la ao consumo humano (BRASIL, 2017). Nesse sentido, as amostras de água que estariam próprias para o abastecimento público foram percebidas pela adsorção com a FQ e FCQ em concentrações iniciais de até 1 $mg.L^{-1}$, comportamento similar apresentado pelo GAC e o PAC, enquanto a FP e FC em concentrações iniciais de até 5 $mg.L^{-1}$ (Tabela 5).

Tabela 5 - Concentração remanescente de Al em solução (Ce) após os processos adsortivos.

Adsorvente	C_e Al ($mg.L^{-1}$)							
	C_0 Al ($mg.L^{-1}$)							
	0,5	**1**	**5**	**15**	**40**	**60**	**80**	**100**
FP	0,03 ± 0,012	0,03 ± 0,010	0,18 ± 0,013	2,47 ± 0,096	6,04 ± 0,018	18,28 ± 0,092	40,50 ± 0,019	62,18 ± 0,115
FQ	0,08 ± 0,005	0,19 ± 0,030	0,69 ± 0,038	5,61 ± 0,072	20,78 ± 0,078	41,99 ± 0,033	60,04 ± 0,094	81,89 ± 0,108
FC	0,14 ± 0,022	0,13 ± 0,011	0,19 ± 0,019	0,72 ± 0,003	16,55 ± 0,162	35,17 ± 0,029	56,10 ± 0,168	76,55 ± 0,133
FCQ	0,13 ± 0,017	0,11 ± 0,009	0,33 ± 0,025	0,90 ± 0,026	21,56 ± 0,049	42,61 ± 0,061	67,10 ± 0,132	85,83 ± 0,126
GAC	0,12 ± 0,010	0,18 ± 0,028	0,33 ± 0,019	8,49 ± 0,085	28,71 ± 0,066	47,33 ± 0,074	68,17 ± 0,207	88,45 ± 0,206
PAC	0,17 ± 0,015	0,15 ± 0,021	0,29 ± 0,016	0,82 ± 0,031	5,80 ± 0,079	22,18 ± 0,082	42,22 ± 0,129	66,28 ± 0,123

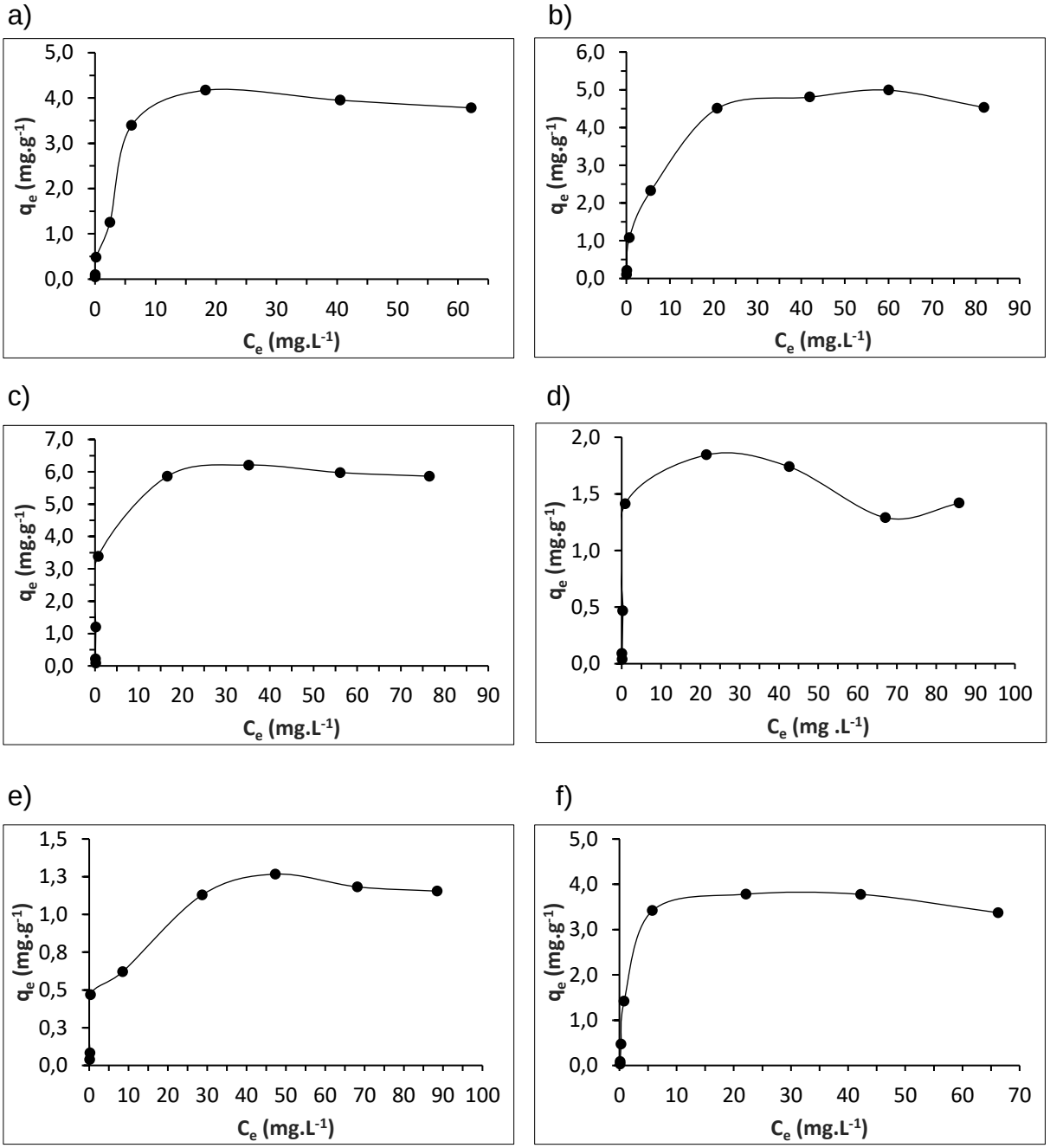
Fonte: Autoria própria.

A concentração inicial de 1 $mg.L^{-1}$ e 5 $mg.L^{-1}$ é relativamente baixa tendo em vista que a concentração do alumínio em um corpo hídrico, de maneira geral, podem se apresentar superiores a 90 $mg.L^{-1}$ em águas extremamente ácidas, no entanto, podem ser boas alternativas se utilizadas no método de tratamento de polimento, quando o efluente já passou por alguma etapa de tratamento e contém baixas concentrações de metais, porém ainda acima do limite estabelecido na legislação (BARROS, 2012; CETESB, 2010; DI BERNARDO; PAZ, 2008). Também é valido destacar que assim como os biossorventes oriundos da casca da banana, o GAC e o PAC foram experimentalmente testados em um processo de batelada em estágio único.

5.3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, assim, na Figura 7 é apresentado as isotermas de adsorção do alumínio obtidas pela ação dos sólidos sorventes em estudo.

Figura 7 - Isotermas de adsorção dos íons metálicos de Al pela FP (a) FQ (b) FC (c) FCQ (d) GAC (e) e PAC (f).



Fonte: Autoria própria.

As isotermas de adsorção de Al de todos os biossorventes em estudo, assim como os carvões ativados comerciais, apresentaram um comportamento côncavo em relação á abscissa, com altas capacidades de remoção nas baixas concentrações e tendendo ao equilíbrio nas maiores concentrações (Figura 7), o que demonstra o

comportamento de uma adsorção favorável a extremamente favorável, conforme os comportamentos apresentados na Figura 2 por McCABE (1993).

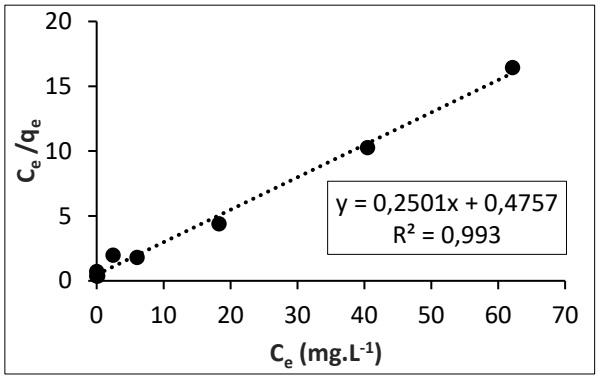
As isotermas de adsorção apresentadas pela ação da FP e FQ demonstram um comportamento típico de isotermas do grupo L (Langmuir) (Figura 7), que é caracterizada pela tendência inicial em curvar-se para baixo devido a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração do adsorvato. Essas curvas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas (GILES et al., 1960).

As isotermas de adsorção apresentadas pela ação da FC, FCQ, GAC e PAC, que são adsorventes obtidos por carbonização, apresentam um comportamento do grupo H (High affinity), onde a parte incial da isoterna é vertical e a quantidade adsorvida inicialmente é alta. Esse comportamento indica uma alta interação entre o adsorvato e o adsorvente e adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações (GILES et al., 1960).

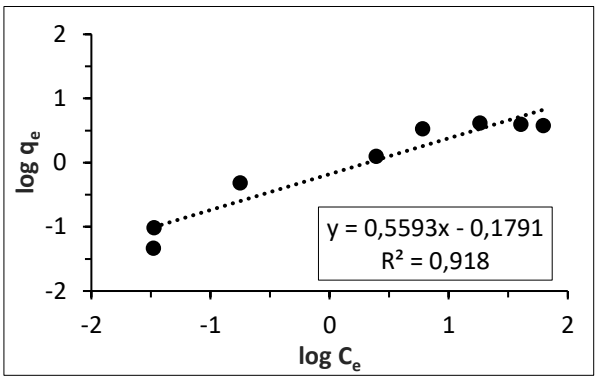
Para a determinação dos principais parâmetros que envolvem o processo adsortivo e a capacidade de adsorção da FP, FQ, FC, FCQ e os carvões comerciais GAC e PAC, as isotermas obtidas foram linearizadas pelo modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, sendo que a aplicabilidade do modelo matemático pode ser avaliada pelo coeficiente de determinação R^2. A Figura 8 apresenta as linearizações por Langmuir e Freundlich e os parâmetros obtidos a partir das linearizações estão apresentados na Tabela 6.

Figura 8 - Linearizações das isotermas de adsorção dos íons metálicos de Al pela FP (a) FQ (b) FC (c) FCQ (d) GAC (e) e PAC (f) para os modelos de Langmuir (1) e Freundlich (2).

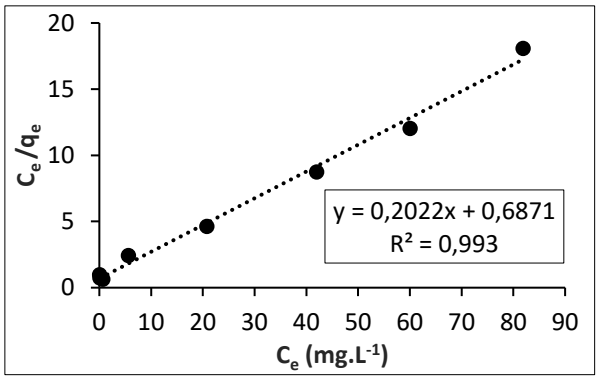
a.1)



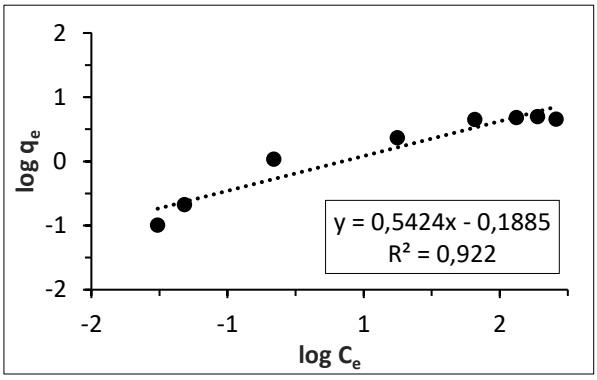
a.2)



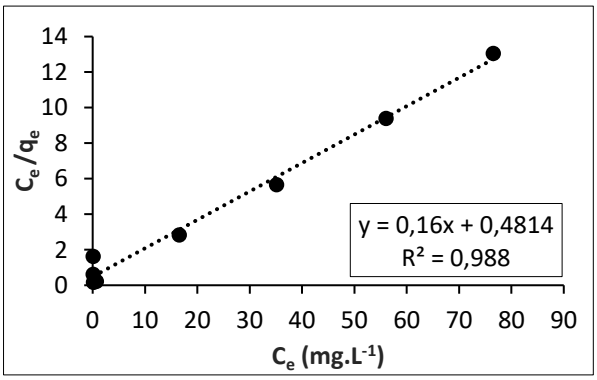
b.1)



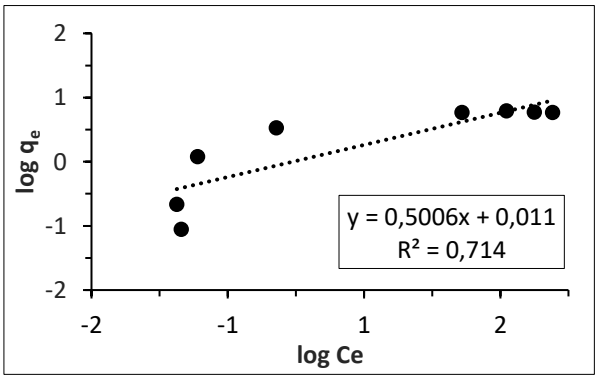
b.2)



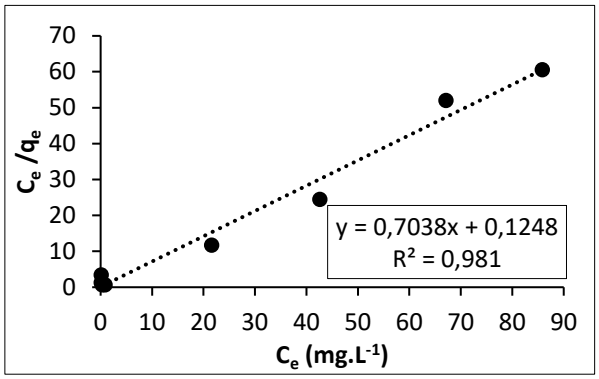
c.1)



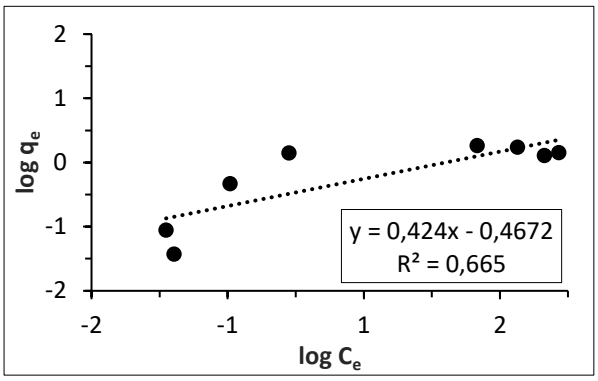
c.2)



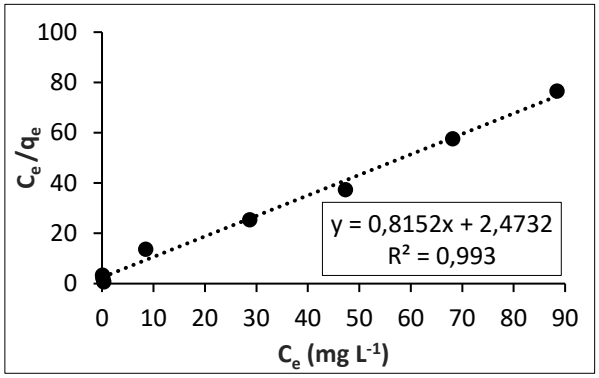
d.1)



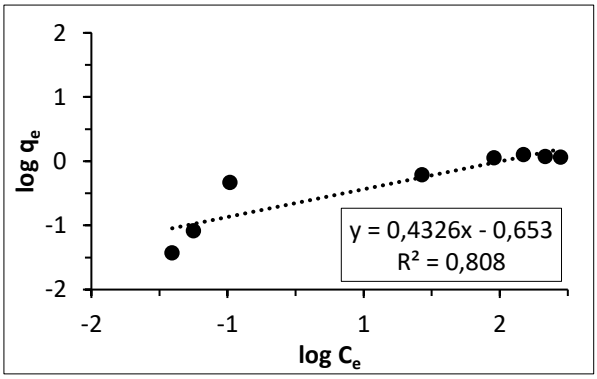
d.2



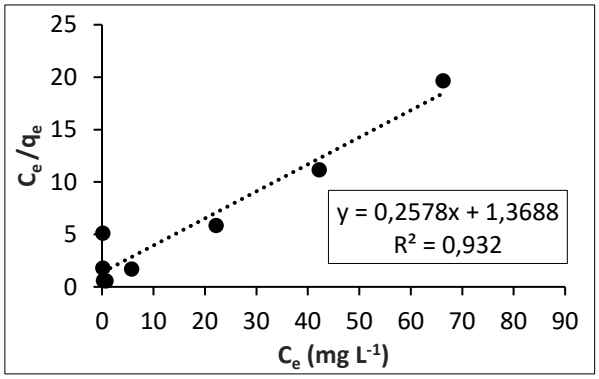
e.1)



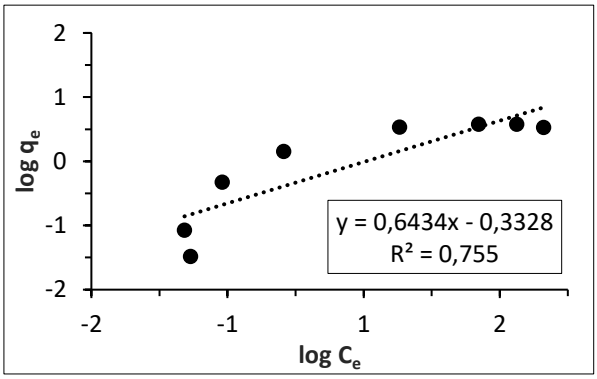
e.2)



f.1)



f.2)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos na linearização das isotermas pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich para FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC na adsorção do Al.

Modelo	Parâmetro	Adsorvente					
		FP	FQ	FC	FCQ	GAC	PAC
Langmuir	$q_{máx}$ (mg.g^{-1}) - calculado	3,998	4,946	6,25	1,421	1,227	3,879
	$q_{máx}$ (mg.g^{-1}) - experimental	4,172	4,989	6,209	1,739	1,267	3,782
	K_L (L.mg^{-1})	0,526	0,294	0,332	5,639	0,33	0,188
	R_L	0,019	0,033	0,029	0,002	0,029	0,05
	R^2	0,993	0,993	0,988	0,981	0,993	0,932
Freundlich	K_F ((mg$^{1-(1/n)}$).(g^{-1}).L$^{1/n}$)	0,662	0,648	1,026	0,341	0,222	0,465
	N	1,788	1,847	1,998	2,358	2,312	1,554
	R^2	0,918	0,922	0,714	0,665	0,808	0,755

Fonte: Autoria própria.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6, verifica-se que para todos os sólidos sorventes em estudo, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou ao processo de adsorção de Al, tendo em vista que os coeficientes de determinação (R^2) obtidos se apresentaram mais próximos a 1, sugerindo que a adsorção ocorre em monocamadas, a afinidade dos sítios ativos dos adsorventes com o adsorvato é homogênea e a atividade em um sitio ativo não afeta a atividade no sitio vizinho (ALVES, 2010). Observa-se também que as capacidades máximas de adsorção ($q_{máx}$) se apresentaram muito próximas às obtidas experimentalmente para todos os sólidos sorventes, o que também é um indicativo de um bom ajuste para o modelo de Langmuir. Devore (2006) classifica como uma correlação forte os coeficientes de determinação superiores a 0,80, nesse sentido, percebe-se que a FP, FQ e o GAC também apresentaram coeficientes de determinação satisfatórios para o modelo de Freundlich, que propõe que a superfície de um adsorvente possui sítios de adsorção com energias diferentes e apresenta um mecanismo de adsorção em multicamadas (HOWE; et al., 2016c). Assim, acredita-se que existe mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o metal, logo, a adsorção pode ocorrer tanto em mono, como em multicamadas (GONÇALVES JUNIOR et al., 2012).

Em relação aos parâmetros associados ao modelo de Langmuir (Tabela 6), verifica-se pelo $q_{máx}$ que a FC foi o biossorvente que apresentou maior capacidade de adsorção do Al, o que pode estar associado ao aumento da área superficial para

adsorção provocada na etapa de carbonização, efeito que pode ser verificado na análise por MEV, seguido da FQ, FP e FCQ, respectivamente. Mesmo com todos os biossorventes estudados sendo obtidos da mesma matéria prima, a casca da banana, observa-se diferentes valores de capacidade de adsorção, um comportamento esperado que está relacionado à modificação da composição da biomassa devido aos diferentes processos adotados para a obtenção, o que pode ser comprovado pelos resultados da análise de FTIR. Verifica-se ainda que a capacidade de adsorção do metal de todos os biossorventes estudados foram superiores ao apresentado pelo adsorvente comercial GAC. Em relação ao adsorvente comercial PAC observa-se que seu $q_{máx}$ somente se apresentou superior ao biossorvente FCQ.

O biossorvente FCQ, farinha da casca da banana que passou por carbonização e ativação com H_3PO_4, apresentou a menor capacidade de adsorção, diferente do que era esperado, tendo em vista que a carbonização e ativação aumenta o volume dos microporos do adsorvente favorecendo o aumento da área superficial disponível para adsorção, o que também pode ser observado nas análises por MEV no presente trabalho (ROCHA, 2006; ROUQUEROL,1999; SHREVE, 1997). No estudo de Behling (2017) foi verificado um comportamento semelhante, as farinhas da casca da banana que foram carbonizadas e ativadas com K_2CO_3 para adsorção do corante catiônico azul de metileno não apresentaram adsorções satisfatórias. O autor concluiu que esse processo de obtenção do biossorvente carbonizado e ativado favoreceu a formação de uma superfície mais hidrofóbica, que foi atribuído ao desaparecimento de bandas características de estiramento C-H e a conservação da banda característica de vibrações de anéis aromáticos C=H que foi observado na análise de FTIR, conferindo ao material a propriedade de ser utilizado para a adsorção de compostos apolares. As bandas supracitadas também foram observadas apresentando o mesmo comportamento na análise de FTIR da FCQ no presente estudo, podendo ser essa uma das justificativas do baixo resultado de capacidade máxima de adsorção obtida por esse material.

Os valores obtidos do parâmetro R_L de Langmuir para todos biosorventes e adsorventes comerciais, demonstraram que o processo de adsorção é favorável, tendo em vista que eles se encontram entre o intervalo de 0 e 1 (Tabela 6)

(ERDOGAN et al., 2005). Em relação ao parâmetro n de Freundlich que relaciona a reatividade dos sítios ativos dos adsorventes, verifica-se que todos os adsorventes em estudos apresentaram valores superiores a 1, indicando a presença de sítios altamente energéticos em suas estruturas, sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais (DELLE-SITE, 2001).

A Tabela 7 compara os valores da capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$ de Langmuir) dos sólidos sorventes em estudo com outros materiais estudados para adsorção do Al.

Tabela 7 - Estudo comparativo das capacidades máximas de adsorção ($q_{máx}$ de Langmuir) de Al por diferentes adsorventes.

Adsorvente	**$q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)**	**Referência**
Casca de arroz modificada com solução ácida (CTA)	0,580	COUTINHO, 2015
Casca de arroz in natura (CN)	0,780	COUTINHO, 2015
Carvão granular ativado (GAC)	1,227	Resultado deste estudo
Carvão granular ativado (GAC)	1,350	SINGH; PARIKH; PANT, 2005
Casca da banana carbonizada ativada (FCQ)	1,421	Resultado deste estudo
Casca de arroz carbonizada ativada (ARHC)	2,840	SINGH; PARIKH; PANT, 2005
Carvão em pó ativado (PAC)	3,879	Resultado deste estudo
Casca da banana in natura (FP)	3,998	Resultado deste estudo
Casca de laranja in natura	4,103	SANTOS, 2015
Casca de arroz modificada com solução básica (CTB)	4,590	COUTINHO, 2015
Casca da banana modificada quimicamente com solução básica (FQ)	4,946	Resultado deste estudo
Casca de laranja carbonizada (BC)	5,162	SANTOS, 2015
Casca da banana carbonizada (FC)	6,250	Resultado deste estudo
Carboximetilcelulose (CMC)	6,761	TARPANI, 2012
Casca de arroz carbonizada (RHC)	9,780	SINGH; PARIKH; PANT, 2005
Quitina (QTN)	18,051	TARPANI, 2012

Fonte: Autoria própria.

Na comparação do $q_{máx}$ (Tabela 7), verifica-se que a capacidade máxima de adsorção do adsorvente comercial GAC na adsorção do Al se apresentou muito próximo a capacidade do adsorvente comercial GAC estudado por Singh, Parikh e Pant (2005), valores inferiores a todos os biossorventes em estudo. Observa-se que os materiais em estudo apresentaram boas capacidades máximas de adsorção de Al, tendo em vista que suas capacidades em alguns casos se mostraram superiores a outros biossorventes e adsorventes comerciais.

A boa capacidade de adsorção associado ao baixo custo relativo e a disponibilidade da casca da banana em comparação aos outros materiais, faz da FP, FQ, FC e FCQ boas opções para a remoção de Al em águas de abastecimento. Além disso, é importante destacar que a FP, a farinha precursora da casca da banana, não foi submetida aos tratamentos de modificação, carbonização ou ativação, o que pode representar um ganho importante em relação aos custos de produção se aplicado industrialmente ou fornecido comercialmente.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

5.4.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) após adsorção

Por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi possível determinar os elementos e suas proporções nos biossorventes após adsorção. A Tabela 8 apresenta o resultado da análise elementar que se apresentaram em maiores proporções nos biossorventes após o processo de adsorção.

Tabela 8 - Elementos obtidos em maior proporção nos biossorventes após a adsorção.

Amostra	**Composição mássica (%)**								
	C	**O**	**Al**	**Si**	**P**	**K**	**Ca**	**Fe**	**S**
FP	46,56	46,68	4,98	0,14	0,01	0,13	0,01	0,00	1,22
FQ	46,78	44,53	5,73	0,09	0,01	0,03	0,01	0,00	2,35
FC	62,64	18,34	8,56	0,32	0,16	2,37	0,81	2,65	3,57
FCQ	65,22	21,84	2,47	0,75	1,07	3,98	0,95	2,30	1,15

Fonte: Autoria própria.

Além da presença da maioria dos elementos apresentados na análise de EDS antes da adsorção, verifica-se a presença do Al e do enxofre (S) (Tabela 8). A presença do Al nas superfícies dos biossorventes pode confirmar o poder de adsorção dos materiais em estudo. Já o S pode estar associado ao uso do $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$ que foi utilizado no preparo das soluções sintéticas de Al.

5.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE ALUMÍNIO DA ÁGUA BRUTA REAL

Com intuito de avaliar o comportamento de adsorção de Al pelos sólidos sorventes em estudo na água bruta real sob influência de outros íons, foi empregada uma amostra da água proveniente do Rio Riacho que é destinada para o abastecimento da região da Vila do Riacho, distrito de Aracruz/ES. A qualidade da água do Rio Riacho é influenciada pelo processo de tiomorfismo na região sul do delta do Rio Doce, que apresentam características peculiares, como acidez elevada e altos teores de alumínio (VILARINHO, 2005). A Tabela 9 apresenta a concentração do Al dissolvido e o pH das amostras de água coletadas em baixo da ponte do Rio Riacho no período de novembro de 2017 a outubro de 2018, exceto o pH das amostras dos meses de novembro e dezembro de 2017 que não foram verificados.

Tabela 9 - Concentração do Al dissolvido em amostras de água do Rio Riacho.

Mês/ Ano	**Concentração de Al dissolvido ($mg.L^{-1}$)**	**pH**
nov/17	0,192	-
dez/17	22,300	-
jan/18	8,276	4,10
fev/18	27,924	3,72
mar/18	1,560	4,12
abr/18	0,145	6,28
mai/18	11,687	3,49
jun/18	10,649	5,54
jul/18	6,271	4,28
ago/18	0,388	6,76
set/18	9,159	3,48
out/18	0,266	5,47

Fonte: SAAE, 2018.

No período avaliado verifica-se que as concentrações do metal nas amostras variam entre 0,145 a 27,924 $mg.L^{-1}$. Observa-se que 83,33% das amostras analisadas apresentaram superiores ao VMP de 0,2 $mg.L^{-1}$, o que pode comprovar a problemática da região, sendo necessário um tratamento efetivo para remoção do metal afim de adequá-lo para o abastecimento público. Nota-se também a relação da concentração do Al com o pH do meio, na maior parte das vezes verifica-se uma maior concentração do metal em meios ácidos, condição que favorece a dissolução do metal na água (CETESB, 2010).

Para o ensaio de adsorção a amostra foi coletada na entrada do tratamento de água da estação do SAAE da Vila do Riacho em setembro de 2018, logo após um período chuvoso, condição que pode aumentar a concentração de Al pela movimentação das águas do rio, não ocorrendo variação considerável da condição climática durante o período do ensaio. A concentração inicial de Al na água obtida foi de aproximadamente 5,375 ± 0,032 $mg.L^{-1}$ e muito próximo ao pH 4, não sendo necessário a correção do pH, tendo em vista que esse foi o pH ótimo avaliado no estudo anterior. As condições ótimas de massa e tempo foram empregadas conforme os resultados obtidos anteriormente nos ensaios com água sintética. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos após o processo adsortivo.

Tabela 10 - Resultados da adsorção do Al em água bruta real pelos sólidos sorventes em estudo.

	Portaria de Consolidação nº 5, anexo XX	**Sólido Sorvente**					
		FP	**FQ**	**FC**	**FCQ**	**GAC**	**PAC**
Concentração de Al Residual ($mg.L^{-1}$)	0,2	1,212 ± 0,041	2,563 ± 0,028	0,296 ± 0,014	1,754 ± 0,069	4,842 ± 0,097	0,128 ± 0,013
Remoção (%)	-	77,45 ± 1,06	52,32 ± 0,78	94,49 ± 1,42	67,37 ± 1,52	9,93 ± 2,37	97,62 ± 2,91

Fonte: Autoria própria.

Avaliando o percentual de remoção dos sólidos sorventes (Tabela 10), verifica-se que o PAC apresentou a melhor taxa de remoção, seguido da FC, FP, FCQ e FQ, muito superiores a taxa de remoção do adsorvente comercial GAC. Avaliando a capacidade dos sólidos sorventes reduzirem a concentração do alumínio na água bruta para o VMP de 0,2 $mg.L^{-1}$ a fim de adequá-la ao consumo humano, verifica-se

que somente o adsorvente comercial PAC foi capaz reduzir ao VMP na concentração encontrada (BRASIL, 2017). Comparando os resultados apresentados na Tabela 5, nota-se que, na concentração inicial de 5 $mg.L^{-1}$, valor próximo ao encontrado na água bruta real, somente os biossorventes FP e FC, foram capazes de reduzir ao VMP, diferente do que se observa nesta etapa, o que pode ser atribuído à concorrência de outros íons pelos sítios ativo dos sólidos sorventes.

Apesar dos biossorventes não reduzirem a concentração da água bruta ao VMP, foi verificada uma redução considerável da concentração inicial do metal pela ação dos biossorventes. Também é válido ressaltar que o ensaio realizado nessa etapa não foi precedido por nenhum tipo de tratamento com o intuito de reduzir a concentração dos íons de alumínio ou outros adsorvatos.

6 CONCLUSÃO

Os biossorventes foram obtidos a partir da farinha da casca da banana, o material precursor, por meio da modificação química, carbonização e ativação química, e foram caracterizados e empregados na avaliação do potencial de adsorção dos íons de alumínio.

Na caracterização dos biossorventes, as análises obtidas por MEV indicaram o aumento da superfície porosa provocada pela carbonização e ativação química. Por meio das análises de EDS verificou-se a ausência do Al para os biossorventes obtidos através da farinha da casca da banana, no entanto, após o ensaio de adsorção foi possível verificar a presença do metal. A análise de FTIR indicou a presença de grupos funcionais como os carbonílicos (ácidos carboxílicos e aldeídos), álcoois, hidroxila, fenóis e éteres, sendo estes possíveis sítios de adsorção dos íons de alumínio.

O estudo das condições de máxima adsorção possibilitou verificar que o processo de remoção do alumínio foi favorecido em pH 4 e para o efeito da massa verificou-se que as concentrações dos sólidos sorventes foram de 4 $g.L^{-1}$ para FC e FQ e 10 $g.L^{-1}$ para FP, FCQ, GAC e PAC.

A avaliação da cinética de adsorção sugere que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais obtidos para todos os sólidos sorventes. Verificou-se também que a FC, PAC e FCQ alcançaram o equilíbrio em 15 minutos de adsorção, o GAC em 60 minutos, já os materiais FP e FQ após 90 minutos de adsorção.

O estudo das isotermas de adsorção sugere que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos resultados obtidos para todos os sólidos sorventes, no entanto, a FP, FQ e o GAC também apresentaram coeficientes de determinação satisfatórios para o modelo de Freundlich, assim, acredita-se que esses adsorventes possuem mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o metal. O modelo de Langmuir permitiu estimar a capacidade máxima de adsorção, sendo encontrados os valores de 3,998, 4,946, 6,250, 1,421 $mg.g^{-1}$ para os biossorventes FP, FQ, FC, FCQ e 1,227 e 3,879 $mg.g^{-1}$ para os adsorventes comerciais GAC e

PAC, respectivamente. Assim, verifica-se que todos biossorventes apresentaram a capacidade máxima de adsorção superiores em relação ao GAC, em relação ao PAC somente o biossorvente FCQ demonstrou a capacidade inferior.

Avaliando a capacidade dos sólidos soventes reduzirem a concentração do alumínio na água bruta para o VMP de 0,2 $mg.L^{-1}$, a fim de adequá-la ao consumo humano, verifica-se que somente o adsorvente comercial PAC foi capaz reduzir ao VMP na concentração encontrada. Contudo, foi verificada uma redução considerável da concentração inicial do metal pela ação dos biossorventes, em especial o FC que possibilitou a redução da concentração de 5,375 $mg.L^{-1}$ para 0,296 $mg.L^{-1}$.

Dessa forma, a farinha da casca da banana, o material precursor, bem como a sua modificação química, carbonização e ativação química, apresentaram grande potencial e eficiência como biossorvente produzido a partir de uma matéria prima alternativa na remoção do metal estudado, tendo em vista que as capacidades de adsorção do Al obtidas apresentaram próximas ou superiores à capacidade dos adsorventes comerciais e a outros biossorventes em alguns casos, indicando que estas são boas alternativas para o tratamento de águas contaminadas por alumínio, corroborando com estudos apresentados na literatura para a mesma biomassa.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a) Promover o estudo de adsorção em coluna de leito fixo para os biossorventes em estudo;
b) Promover o estudo de dessorção do metal dos biossorventes, bem como a recuperação do alumínio adsorvido;
c) Avaliar a capacidade dos sólidos sorventes reduzirem a concentração do alumínio na água bruta real em amostras de águas coletadas em diferentes estações do ano, em períodos chuvosos e secos;
d) Realizar análise econômica para verificar a viabilidade dos biossorventes em estudo frente aos adsorventes comerciais existentes no mercado;
e) Promover o estudo de adsorção de outros metais utilizando os biossorventes em estudo.
f) Promover a análise de adsorção pelos biosorventes empregando-se a mesma quantidade em massa dos adsorventes comerciais em água bruta.

REFERÊNCIAS

ALVES, Célia. **Tratamento de Águas de Abastecimento**. 3ª. Ed. Porto: Publindústria, Edições Técnicas, 2010. Cap. 7, p. 251 – 260.

ATKINS, Peter. **Físico-química**: fundamentos. 6. Ed. Rio de Janeiro: Grupo Editorial Nacional, 2018. Cap. 18. P. 400-408.

BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522–1529, 2009.

BARROS, Arielle de. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, e Zn^{2+} pela macrófita aquática Azolla pinnata**. 2012. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BEHLING, Samara Moro. **Produção de adsorvente carbonoso preparado a partir da ativação química e física de resíduos de casca de banana.** 2017. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/187078>. Acesso em: 24 jul. 2018.

BIANCHIN, Joyce Nunes. **Caracterização e utilização de novos biossorventes para a determinação de metais em matrizes biológicas e ambientais**. 2011. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96082/289270.pdf?Sequence=1&isallowed=y>. Acesso em: 07 jun. 2018.

BIRON, Camille. **Caroço de azeitona (Olea Europea L.):** preparação, caracterização e sua aplicação como biossorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2016. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/1942>. Acesso em: 23 set. 2018.

BONIOLO, Milena Rodrigues**. Biossorção de Urânio nas cascas de banana**. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências na área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Pulo, São Paulo, 2008.

BOTERO, Wander Gustavo. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água:** perspectivas de aplicação agrícola. 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?Script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800007>. Acesso em: 01 abr. 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria de Consolidação Nº 5**. Brasília: Editora do Ministério da Saúde**, 2017. Disponível em: <http://vigilancia.saude.mg.gov.br/index.php/download/portaria-ms-no-2914-de-12-

12-2011-dispoe-o-controle-e-vigilancia-da-qualidade-da-agua/>. Acesso em: 06 dez. 2018.

BROWNSORT, P. **Biomass Pyrolysis Processes:** Review of Scope, Control and Variability. Edinburghukbrc, 2009.

BUGIERECK, A. M. et al. Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8246-8253, 2015.Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1119-20888-156155.pdf>. Acesso em: 30 maio 2018.

CASARIN, Juliana. **Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do brasil (bertholletia excelsa h.b.k.) como biossorvente.** 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/1248>. Acesso em: 23 set. 2018.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica Alumínio. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. P. 1 - 4. 2010.

CHANG, Raymond. **Química Geral**: Conceitos Essenciais. 4. Ed. Porto Alegre: Amgh, 2010. Cap. 1. P. 2-28.

CLARK, Hélia Luiza Marques. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café.** 2010. 115 p. 2010. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)–Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 90 p. 2003

COUTINHO, Pedro Lino Jone. **Avaliação da remoção de Al3+ em meio aquoso por adsorção em casca de arroz in natura e cascas modificadas quimicamente**. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/bitstream/ufjf/372/1/pedrolinojonecoutinho.pdf>. Acesso em: 14 out. 2018.

CRUZ, Maria Aparecida Rodrigues Froes da. **Utilização da casca de banana como biossorvente.** 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

DELLE SITE, Alessandro. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-439,

2001.Disponível em: < http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.464.5823&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.

DEVORE, Jay L. **Probabilidade e estatística**: para engenharia e ciências / Jay L. Devore ; [tradução Joaquim Pinheiro Nunes da Silva]. — São Paulo: Cengage Learning, 2006.

DI BERNARDO, Luiz; PAZ, Lyda Patricia Sabogal. Propriedades e características das águas. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: Ldibe Ltda, 2008. Cap. 2. P. 17-81.

DOMINGUES, Valentina Maria Fernandes. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf> Acesso em: 07 de maio de 2018.

EMBRAPA. O cultivo da bananeira Cruz das Almas: **Embrapa Mandioca e Fruticultura**. 279 p. P. 232–244. Bahia, 2004.

EMBRAPA. **Produção de banana de 2016**. Bahia, 2017. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/banana/b1_banana.pdf>. Acesso em: 25 jul. 2018.

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005.

FAGUNDES, Rosângela Maria Schuch. **Utilização da drenagem ácida de minas como reagente para tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Campo Bom - RS**: estudos de coagulação e reação de Fenton. 2009. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenheira Industrial Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/23936/000742928.pdf?Sequence=1>. Acesso em: 26 abr. 2018

FAROOQ, Umar et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (Triticum aestivum) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400-410, 2011.

FERREIRA, Pricilla Costa et al. **Alumínio como fator de risco para a doença de alzheimer**. Latino-americana de Enfermagem, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 1- 7, jan. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rlae/v16n1/pt_22.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2018.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; MARCHETTO, Margarida. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de

turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro , v. 11, n. 1, p. 7-15, Mar. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v11n1/29132.pdf>. Acessoem: 10 abr. 2018.

FOLZKE, Cristiane Tarouco. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana**. 2013. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. Disponível em:<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/107126/319998.pdf?Sequence=1&isallowed=y>. Acesso em: 27 abr. 2018.

FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p.1-6, abr. 2006. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/11762.pdf>. Acessoem: 26 abr. 2018.

GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the chemical society (resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES JUNIOR., A. C. et al. Applicability of the Pinus bark (Pinus elliottii) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum Technology**, v. 34, n. 1, p. 79-87, 2012.

GONÇALVES, Maraísa et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, [s.l., v. 31, n. 5, p.1386-1391, out. 2007. Fapunifesp (scielo). Http://dx.doi.org/10.1590/s1413-70542007000500017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?Script=sci_arttext&pid=S1413-70542007000500017>. Acesso em: 31 jul. 2018.

GONDIM, Jussara A. Melo et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 825-827, 2005.

HOWE, Kerry J. et al. **Princípios de tratamento de água**. São Paulo: Cengage, 2016. Cap. 10. P. 338-350.d

LAGE JÚNIOR, Nelson Carvalho. **Influência das condições de pirólise na capacidade de adsorção de íons pb(ii) pelo biochar obtido da casca de pinhão (araucaria angustifolia)**. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/178961>. Acesso em: 07 jun. 2018.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de água**. 2. Ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. Cap. 5. P. 99-116.a

MARIN, Eder Prodossimo. **Espectroscopia de infravermelho e suas aplicações**. 2013. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Física, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2013. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/119826/marin_ep_tcc_rcla.pdf?Sequence=1&isallowed=y>. Acesso em: 20 out. 2018.

MATTAR, Maurício da Silva; COSTA, Helber Barcellos da; BELISÁRIO, Marciela. **Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis**. Analytica, [s.l.], v. 64, n. 11, p.90-95, abr. 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/270959669_EMPREGO_DE_BIOADSORVENTES_NA_REMOCAO_DE_CORANTES_DE_EFLUENTES_PROVENIENTES_DE_industrias_TEXTEIS>. Acesso em: 11 mai. 2018.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, p. 814, 1993.

MONTEIRO, Raquel Almeida. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciencias na Area de Tecnologia Nuclear – Materiais. Instituto de pesquisas Energeticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo , 2009. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29082011-144757/pt-br.php>. Acesso em: 04 jun. 2018.

MOREIRA, Sarah de Abreu. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 151 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental, Universidade do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/17229/1/2008_dis_samaraújo.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2018.

NACKE, Herbert. **Remoção de íons metálicos de soluções aquosas utilizando adsorventes obtidos da biomassa de pinhão manso.** 2014. 198 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/1456/1/Herbert_Nacke_2014>. Acesso em: 02 jun. 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. Cap. 3, p. 92. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2018.

OLIVEIRA, Letícia Raquel. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado.** 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Pós Graduação, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15225/1/remocaoaluminiosistema.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2018.

PANIAGUA, Cleiseano Emanuel da Silva. **O uso da farinha da casca da banana in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio**. 2015. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17437>. Acesso em: 17 set. 2018.

PONS, L. 1973. Outline of the genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulphate soils. **Proceedings of the 1972 (Wageningen, Netherlands) International Acid Sulphate Soils Symposium**. Wageningen: Niederlande, H. Dost (ed.), ILRI publications; 3 - 27 p.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 1991,10-12 p., 1991.

RIMAR, Karina Karla Pacheco Porpino. **Avaliação da capacidade da concha do marcisco anomalocardia brasiliana em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas.** 2013. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de química, Universidade Federal da paraíba, joão Pessoa, 2013. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFPB_bb01970b3cce4b0506b02992fbaea23c>. Acesso em: 25 out. 2018.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá de, et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova,** São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>. Acesso em: 02 maio. 2018.

ROCHA, Welca Duarte da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** 2006. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação do departamento de engenharia mineral. Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Brasil, 2006.

ROSALINO, Melanie Roselyne Rodrigues. **Potenciais efeitos da presença de alumínio na água de consumo humano.** 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011. Disponível em: <https://run.unl.pt/bitstream/10362/6323/1/Rosalino_2011.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2018.

ROUQUEROL, Jean Françoise, et al. **Adsorption by powders and porous solids – Principles, methodology and applications.** Academic Press, London Boston, 1999. Cap. 9, p. 237-280.

SAAE. **Sistema de abastecimento de água - (Vila do Riacho**). Disponível em: <http://www.saaeara.com.br/informacao/vila-do-riacho/>. Acesso em: 15 de maio de 2017.

SAAE. **Relatório de monitoramento:** análise da concentração de alumino do Rio Riacho de nov/2017 a out/2018. Documento interno. Aracruz, 2018.

SANTOS, Carolina Monteiro. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015. Disponível em: <https://alsafi.ead.unesp.br/handle/11449/122100>. Acesso em: 30 maio 2018.

SANTOS, Egon Campos dos. **Mecanismo de oxidação da pirita:** Uma abordagem através de cálculos DFT. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-A7EJAD/text_v5_mes_egon_2015_2had_final2.pdf?Sequence=1>. Acesso em: 17 jul. 2018.

SANTOS, G.B.; TEDESCO, L. D.; RAVANI, R.T. **Produção de carvão ativado a partir da casca de café**. 2014. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdades Integradas de Aracruz, Aracruz, 2014.

SEKHAR, K Chandra et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 68, n. 1-4, p.37-45, jan. 2003. Elsevier BV. Http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516(02)00047-9. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/222831317_Removal_of_heavy_metals_using_a_plant_biomass_with_reference_to_environmental_control>. Acesso em: 07 abr. 2018.

SHREVE, R. Norris. **Indústrias de processos químicos**. 4ª. Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 1997. Cap. 8, p. 113.

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (ii) em solução aquosa.** 2014. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5168/1/CM_COEAM_2014_1_18.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2018.

SINGH, T. S.; PARIKH, B.; PANT, K. K. Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents. **Water SA**, v. 32, n.1. P. 49 - 54, 2005.

SOUSA, Francisco Wagner. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca do coco verde tratado. 2007. 125 f**. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Ceará.

SOUSA, Priscila Afonso Rodrigues de. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifoli**. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de goiás, Catalão, 2015.

SPINELLI, Viviane Aparecida. **Quitosana, polieletrólito natural para tratamento de água Potável.** 2001. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/82191/201719.pdf?Sequence=1&isallowed=y>. Acessoem: 27 abr. 2018.

STREY, Leonardo. **Biossorção de ions metálicos em águas utilizando casca de pinus como material adsorvente alternativo**. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Pararná, Campus Marechal Cândido Rondon, 2013. Disponível em: < http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/1253/1/Leonardo_Strey_2013>. Acesso em: 04 junho de 2018.

TARPANI, Raphael Ricardo Zepon. **Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** 2012. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/100470/309797.pdf?Sequence=1&isallowed=y>. Acesso em: 25 abr. 2018.

TAVARES, F. O. et al. Avaliação do uso da moringa oleífera como biossorvente na remoção de chumbo de águas contaminadas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 1084-1091, 2015.

VILARINHO, Eliete Sousa. Solos e indicadores ambientais na região do canal caboclo bernardo, sul do delta do Rio Doce, ES. 2005. 160f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Agronômica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira. **Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo.** 2014. 286 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <http://novo.more.ufsc.br/tese_dissert/inserir_tese_dissert>. Acesso em: 06 nov. 2018.

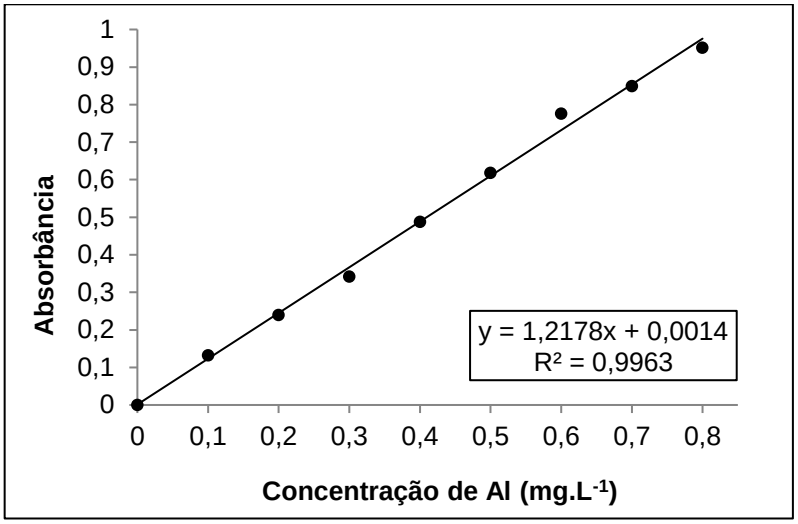
WERLANG, Eliana Betina et al. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p.1-13, jan. 2013. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/viewfile/3600/2675>. Acesso em: 13 jun. 2018.

ZANELLA, Odivan. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com $CaCl_2$**: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. 2012. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/56640/000859736.pdf?Sequence=1>. Acesso em: 01 jun. 2018.

ZIMMERMANN, Matheus VG et al. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli (etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, 2014.

APÊNDICE A

Figura A.1 – Curva analítica para a determinação da concentração de alumínio em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de máxima absorção de 533 nm.



Fonte: Autoria própria.

Tabela A1 – Dados da influência do pH no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.

pH	Remoção (%)					
	MP	**FQ**	**FC**	**FCQ**	**GAC**	**PAC**
2	16,91 ± 0,30	18,49 ± 1,45	25,60 ± 1,35	25,81 ± 3,22	10,40 ± 0,25	18,14 ± 1,48
3	47,80 ± 0,95	43,60 ± 2,05	54,34 ± 3,02	52,40 ± 0,60	22,50 ± 2,21	51,88 ± 1,24
4	54,49 ± 1,50	53,35 ± 1,83	95,08 ± 1,70	82,56 ± 1,89	25,45 ± 1,88	62,23 ± 2,00
12	15,02 ± 1,84	9,55 ± 2,40	9,33 ± 2,50	16,53 ± 0,43	12,54 ± 1,33	17,19 ± 0,72

Fonte: Autoria própria.

Tabela A2 – Dados da influência da massa no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.

Massa (mg)	Remoção (%)					
	MP	**FQ**	**FC**	**FCQ**	**GAC**	**PAC**
20	14,38 ± 0,43	19,86 ± 1,07	18,28 ± 1,82	28,14 ± 0,87	9,59 ± 0,68	22,73 ± 1,53
50	27,38 ± 0,66	24,58 ± 0,58	31,08 ± 1,77	33,13 ± 1,74	16,02 ± 2,30	28,14 ± 0,88
100	41,92 ± 1,73	40,65 ± 2,23	70,01 ± 0,69	47,16 ± 2,39	22,32 ± 1,02	30,67 ± 0,49
200	55,17 ± 2,64	53,12 ± 1,99	93,72 ± 2,30	80,55 ± 1,22	23,62 ± 0,85	58,93 ± 1,07
500	65,87 ± 0,81	50,50 ± 2,04	91,55 ± 0,49	93,87 ± 2,44	26,56 ± 2,07	96,77 ± 1,32
1000	64,60 ± 1,56	46,34 ± 1,19	79,87 ± 1,93	84,78 ± 1,61	20,68 ± 0,28	85,98 ± 1,41
1200	58,05 ± 4,18	44,30 ± 1,67	79,39 ± 1,28	85,36 ± 2,55	21,70 ± 0,73	87,50 ± 0,98

Fonte: Autoria própria.

Tabela A3 – Dados da influência do tempo no processo adsortivo das espécies de Al pela FP, FQ, FC, FCQ, GAC e PAC.

Tempo (min.)	Remoção (%)					
	MP	**FTQ**	**FC**	**FCQ**	**GAC**	**PAC**
5	59,75 ± 2,18	47,57 ± 3,02	80,00 ± 3,89	81,03 ± 2,43	20,95 ± 0,64	90,89 ± 1,00
10	66,25 ± 1,23	50,44 ± 0,56	89,38 ± 2,75	84,79 ± 0,51	25,74 ± 1,16	92,19 ± 1,77
15	66,87 ± 2,30	49,07 ± 1,66	93,28 ± 1,21	94,23 ± 2,10	27,66 ± 1,94	95,40 ± 3,53
20	67,00 ± 1,28	48,80 ± 1,19	93,14 ± 0,35	92,46 ± 1,27	28,75 ± 2,10	93,96 ± 1,61
40	71,93 ± 2,56	52,91 ± 2,44	92,87 ± 3,62	92,11 ± 1,29	27,31 ± 2,16	92,60 ± 1,22
60	73,03 ± 0,73	52,15 ± 2,38	94,10 ± 1,34	91,43 ± 0,86	40,66 ± 3,63	96,70 ± 0,85
90	82,54 ± 1,54	62,97 ± 1,32	94,44 ± 1,93	92,25 ± 1,13	38,81 ± 1,38	96,91 ± 2,30
120	85,75 ± 0,87	63,45 ± 2,93	93,35 ± 2,02	94,85 ± 2,38	39,29 ± 2,06	95,20 ± 3,55

Fonte: Autoria própria.