



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

MARIA APARECIDA RODRIGUES FRÓES DA CRUZ

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO
BIOSSORVENTE**

Londrina
2009

MARIA APARECIDA RODRIGUES FRÓES DA CRUZ

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO
BIOSSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya

Londrina
2009

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação -na-Publicação (CIP)

C957u Cruz, Maria Aparecida Rodrigues Fróes da.
Utilização da casca de banana como bioissorvente / Maria Aparecida
Rodrigues Fróes da Cruz. – Londrina, 2009.
74 f. : il.

Orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) –
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa
de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2009.
Inclui bibliografia.

1. Metais pesados – Absorção e adsorção – Teses. 2. Farinha de casca
de banana – Bioissorvente – Teses. I. Alfaya, Antonio Alberto da
Silva. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU 541.18

MARIA APARECIDA RODRIGUES FRÓES DA CRUZ

UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO BIOSSORVENTE

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuto
UFRGS

Prof. Dr. Dimas Augusto Morosin Zaia
UEL – Londrina – PR

Londrina, 26 de junho de 2009.

A minha família: Pai (sempre presente), Mãe, marido e Filhos.
Agradeço a confiança, amor e apoio para
que eu chegasse até aqui.
A vocês dedico esta dissertação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya pela orientação desta pesquisa, pela atenção e preocupação durante a realização deste trabalho e por sua prontidão e compreensão sempre.

A Profa. Dra. Rení Ventura da Silva Alfaya que, acompanhou atenciosamente todos os passos da pesquisa dando um apoio sempre que necessário, e demonstrando um carinho importante em momentos decisivos.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química da Unicamp pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas nos materiais em estudo neste trabalho.

Ao Dr. Marcos Antonio Pavan do IAPAR – Londrina pelas análises de ICP realizadas neste trabalho.

Aos professores do programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais pela contribuição para a elaboração deste trabalho.

A meus irmãos(ãos) e cunhados(as), especialmente Carmem e João Ângelo, pela ajuda e força durante o período de Mestrado.

Às minhas amigas Talita, Giselle, Joyce, Marcelina, Claudia, Eloana e Renata, cuja presença e estímulo foram indispensáveis na elaboração deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis: Ivanira, Álvaro, Talita, Bianca, Camila, Lourival e Nelson.

Aos servidores do Departamento de Química: Sandra, Neusa, Nelson, Lourival, Mauro pela convivência e ajuda.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente, na realização e elaboração deste trabalho.

Ao CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

DA CRUZ, Maria Aparecida Rodrigues Fróes. **Utilização da casca da banana como bioissorvente**. 2009. 65f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, 2009.

RESUMO

Uma das grandes preocupações hoje em dia em termos ambientais é a contaminação das águas por metais pesados advindos de efluentes industriais. Adsorventes sintéticos eficientes existem para a remoção de praticamente todos os íons metálicos em solução aquosa, entretanto um dos motivos para a sua não utilização é o preço proibitivo para as indústrias. Assim, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo adsorventes para metais pesados baseados em resíduos da agricultura, por serem de baixo custo e de impacto ambiental menor, quando comparados com os adsorventes sintéticos. O presente trabalho descreve a metodologia de preparação da farinha da casca de banana (FBN), a modificação desta com ácido cítrico (FBM) e o estudo das propriedades de adsorção destes dois materiais para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. Os materiais FBN e FBM foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por FT-IR. Os estudos de adsorção foram realizados pela técnica da batelada. Os valores das capacidades máximas de adsorção obtidos para a FBN para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa, com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas, 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. Ambos os materiais apresentam um tempo de saturação muito rápido (20 minutos) e podem ser reutilizados várias vezes (30 vezes) sem perda significativa de suas capacidades máximas de adsorção. Os dados experimentais obtidos das isotermas foram tratados conforme os modelos de Langmuir e de Freundlich e o primeiro modelo explica melhor o processo de adsorção dos dois materiais.

Palavras-chave: Casca de banana. Adsorção. Bioissorvente. Metais pesados.

DA CRUZ, Maria Aparecida Rodrigues Fróes. **Utilization of banana peel as biosorbent**. 2009. 65f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, 2009.

ABSTRACT

One of the gravest environmental issues is water contamination by heavy metals originated by industrial effluents. Efficient synthetic adsorbents do exist for the removal of virtually all metallic ions in aqueous solution, though one of the reasons for their lack of utilization by industries is the prohibitive cost. Thus, a great number of researchers are developing adsorbents for heavy metals based on agriculture residue, as those have lower cost and environmental impact, when compared to the synthetic adsorbents. The present work describes the methodology of preparation of the banana peel flour (FBN), its modification with citric acid (FBM) and the study of the adsorption properties of these two materials for the Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions in aqueous solutions. The FBN and FBM materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and by FT-IR. The adsorption studies were carried out by the batch technique. The values of the maximum adsorption capacities obtained for FBN for the Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions in aqueous solution, with pH adjusted to 5.0 and contact time of two hours, were 10,77, 13,06, 15,34 e 34,16 mg g^{-1} , and for FBM, in the same conditions, 16,57, 20,78, 24,87 e 56,08 mg g^{-1} , respectively. Both materials presented a very fast reaction time (20 minutes) and can be reutilized several times (30 times) with no significant loss of their maximum adsorption capacities. The experimental data obtained from the isotherms were treated conforming to the Langmuir and Freundlich models and the first explains better the adsorption process of these two materials.

Keywords: Banana peel. Adsorption. Biosorbent. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

- Figura 1** - Imagem de MEV de um grão da farinha de casca da banana natural lavada com HCl, FBN23
- Figura 2** - Espectro de infravermelho da farinha da casca da banana antes da lavagem com solução de HCl.....25
- Figura 3** - Espectro de infravermelho da farinha da casca da banana lavada com solução de HCl25
- Figura 4** - Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons Cu^{2+} (■), Zn^{2+} (●), Cd^{2+} (▲) e Pb^{2+} (▼) na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com a farinha de casca de banana lavada com HCl27
- Figura 5** - Comportamento da adsorção dos íons Cu^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl28
- Figura 6** - Comportamento da adsorção dos íons Zn^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....29
- Figura 7** - Comportamento da adsorção dos íons Cd^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....29
- Figura 8** - Comportamento da adsorção dos íons Pb^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....30
- Figura 9** - Isoterma de concentração dos íons Cu^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.....32
- Figura 10** - Isoterma de concentração dos íons Zn^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN32
- Figura 11** - Isoterma de concentração dos íons Cd^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN33
- Figura 12** - Isoterma de concentração dos íons Pb^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.....33

Figura 13 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cu_2^+ pelo bioissorvente FBN	35
Figura 14 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Zn_2^+ pelo bioissorvente FBN	35
Figura 15 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cd_2^+ pelo bioissorvente FBN	36
Figura 16 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Pb_2^+ pelo bioissorvente FBN	36
Figura 17 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cu_2^+ pelo bioissorvente FBN	38
Figura 18 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Zn_2^+ pelo bioissorvente FBN	39
Figura 19 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cd_2^+ pelo bioissorvente FBN	39
Figura 20 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Pb_2^+ pelo bioissorvente FBN	40

CAPÍTULO III

Figura 1 - Estrutura do ácido cítrico	45
Figura 2 - Imagem de uma partícula de FBM por microscopia eletrônica de Varredura	48
Figura 3 - Espectros de infravermelho do ácido cítrico (A) e da FBM (B).....	49
Figura 4 - Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons Cu_2^+ Cu_2^+ (■), Zn_2^+ (●), Cd_2^+ (▲) e Pb_2^+ (▼) na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com a farinha de casca de banana modificada, FBM.....	51
Figura 5 - Comportamento da adsorção dos íons Cu_2^+ com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....	52
Figura 6 - Comportamento da adsorção dos íons Zn_2^+ com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....	53

Figura 7 - Comportamento da adsorção dos íons Cd_{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....	53
Figura 8 - Comportamento da adsorção dos íons Pb_{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.....	54
Figura 9 - Isoterma de concentração dos íons Cu_{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM	55
Figura 10 - Isoterma de concentração dos íons Zn_{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM.....	56
Figura 11 - Isoterma de concentração dos íons Cd_{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM.....	56
Figura 12 - Isoterma de concentração dos íons Pb_{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM.....	57
Figura 13 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cu_{2+} pelo bioissorvente FBM	58
Figura 14 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Zn_{2+} pelo bioissorvente FBM	58
Figura 15 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cd_{2+} pelo bioissorvente FBM	59
Figura 16 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Pb_{2+} pelo bioissorvente FBM	59
Figura 17 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cu_{2+} pelo bioissorvente FBM	60
Figura 18 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Zn_{2+} pelo bioissorvente FBM	61
Figura 19 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cd_{2+} pelo bioissorvente FBM	61
Figura 20 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Pb_{2+} pelo bioissorvente FBM	62

SUMÁRIO

CAPITULO I - INTRODUÇÃO GERAL	12
1.1 INTRODUÇÃO	12
1.1.1 Informações Breves sobre a Banana e a Bananeira	14
1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
CAPÍTULO II - ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA CASCA DA BANANA NATURAL	18
2.1 INTRODUÇÃO	18
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	19
2.2.1 Reagentes e Solventes	19
2.2.2 Preparação do Biossorvente	19
2.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	19
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	20
2.2.5 Estudos de Adsorção	20
2.2.5.1 Influência do tempo de contato	21
2.2.5.2 Influência do pH da solução	21
2.2.5.3 Influência da concentração	21
2.2.6 Análises	22
2.2.7 Tratamento dos Resíduos	22
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
2.3.1 Preparação do Biossorvente	22
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho	23
2.3.4 Estudos de adsorção	24
2.3.4.1 Isotermas de tempo de contato	26
2.3.4.2 Influência do pH da solução	26
2.3.4.3 Isotermas de concentração	30
2.3.4.4 Estimativa da vida útil do biossorvente FBN	41
24 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

CAPÍTULO III - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA CASCA DA BANANA MODIFICADA COM ÁCIDO CÍTRICO	44
3.1 INTRODUÇÃO	44
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	45
3.2.1 Reagentes e Solventes	45
3.2.2 Preparação do Biossorvente Modificado com Ácido Cítrico	45
3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	46
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.2.5 Estudos de Adsorção	46
3.2.5.1 Influência do tempo de contato	46
3.2.5.2 Influência do pH da solução	46
3.2.5.3 Influência da concentração.....	46
3.2.6 Análises.....	47
3.2.7 Tratamento dos Resíduos	47
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.3.1 Preparação do Biossorvente	47
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	48
3.3.4 Estudos de Adsorção	50
3.3.4.1 Isotermas de tempo de contato.....	50
3.3.4.2 Influência do pH da solução	51
3.3.4.3 Isotermas de concentração	54
3.3.4.4 Estimativa da vida útil do biossorvente FBM	63
3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
CAPÍTULO IV –CONCLUSÕES	65

CAPITULO I INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

Vários estudos ambientais indicam que o homem tornou-se importante fator no ciclo biogeoquímico de metais pesados e que a mobilização de metais pesados para as águas tem alcançado níveis preocupantes. E ainda não são conhecidos todos os riscos que podem ocasionar à saúde de gerações futuras a presença destes metais nas águas que acabam abastecendo as cidades. Tornase importante realizar diagnósticos e prognósticos para gerenciar e eliminar as ameaças à saúde que podem advir do sistema terra, através das interferências antropogênicas.

Processos alternativos utilizando recursos naturais para a despoluição de águas e outros bens da natureza têm sido motivo de estudo e pesquisas. A valorização até então pouco vista pela humanidade dos recursos naturais, começa despontar como meio para sobrevivência do planeta e conseqüentemente dos homens, animais e vegetais.

Os materiais biossorbentes como os resíduos da agroindústria ou domiciliares, estão sendo pesquisados como alternativas para a preparação de absorvedores de metais pesados dissolvidos em sistemas aquosos. Estes materiais são extremamente importantes devido ao seu baixo custo¹ e as grandes quantidades produzidas pela sociedade. Assim, muitas pesquisas estão sendo realizadas com as cascas de laranja¹, banana¹, casca de coco², bagaço de cana³, palha de arroz⁴⁻⁶, com o objetivo do melhor aproveitamento destes resíduos e visando aumentar o valor agregado de resíduos da agroindústria que em princípio vão direto para os aterros sanitários e lixões diminuindo a sua vida útil.

A utilização dos resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais é uma prática viável⁷. Existem pesquisas realizadas com resíduos de cenoura³, cascas de amendoim³, nozes³, bagaço de cana-de-açúcar³, maracujá⁸, poncan⁹. Assim, a tecnologia de tratamento de efluentes, a partir de resíduos agroindustriais, vem sendo desenvolvida para auxiliar

empresas a se adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente sem agressão ao meio ambiente². Os métodos convencionais de tratamento físico-químico como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização para águas residuais de processos industriais metalúrgicos ou galvanoplásticos, além de serem onerosos envolvem longo período de detenção, o que dificulta sua implementação¹⁰.

Um método versátil e eficaz na remoção de metais pesados tóxicos em solução aquosa é a adsorção²⁻³. Um dos adsorvente mais utilizado na remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo, porém é de alto custo⁷⁻¹³ e de natureza impactante com relação ao meio ambiente. Desta forma a busca de novos materiais alternativos de baixo custo, de fonte renovável, de fácil manuseio, de alta eficiência e menor impacto ambiental quando descartados são extremamente almejados.

A produção de banana é a principal atividade agrícola do litoral do Paraná, 50% de toda a produção do Estado, está em cidades como Morretes, Antonina, Guaratuba e Guaraqueçaba. A região de Cornélio Procópio produz 30% e os 20% restantes são produzidos nas regiões de Cascavel e Jacarezinho¹². A grande produção de banana nestas regiões do Estado do Paraná possibilitou o aparecimento de muitas indústrias que utilizam a banana como matéria prima, para a fabricação de balas, doces e compotas e o descarte de grandes quantidades de cascas de banana.

Na literatura existe um grande número de informações sobre o uso da casca da banana para fins nutricionais¹⁵⁻¹⁷. Entretanto, existem poucas informações sobre as propriedades de adsorção de metais pesados dissolvidos em água¹. Na verdade, existe apenas uma publicação sobre as propriedades de adsorção da farinha da casca de banana tailandesa, como adsorvente de metais dissolvidos em água. Existe uma completa ausência de informações, até o momento, sobre as propriedades de adsorção das cascas de banana das espécies nacionais, as quais são muito diferentes das espécies regionais tailandesas.

1.1.1 Informações Breves sobre a Banana e a Bananeira

O cultivo de bananas pelo homem teve início no sudeste da Ásia. Existem ainda muitas espécies de bananas selvagens na Nova Guiné, na Malásia, Indonésia e Filipinas. A banana é mencionada em documentos escritos pela primeira vez na história, em textos budistas de cerca de 600 a.C. sendo que a palavra “banana” teve origem na África Ocidental¹⁸.

Nos séculos XV e XVI, colonizadores portugueses começaram a plantação sistemática de bananais nas ilhas atlânticas, no Brasil e na costa ocidental africana¹⁸.

Julio Verne, por volta de 1872 descreve o fruto detalhadamente no seu livro “A volta ao Mundo em 80 dias”, por saber que grande parte de seus leitores o desconhece¹⁸.

Algumas fontes revelam a existência de espécies nativas de bananeiras na América pré - colombiana que se designaria como “pacoba”, mas, em termos gerais, não é dado crédito a tal informação¹⁸.

Apenas uma vez na sua vida, cada caule falso da bananeira dá um ramo de flores, que, aos poucos vai, se transformando num cacho de bananas, formado por pencas que, ao todo, podem chegar a somar até duzentas bananas. Depois de ter produzido o cacho, outro pé começa a crescer do rizoma subterrâneo e dele nascerá o próximo cacho¹⁴. A bananeira apresenta a seguinte classificação:

- Divisão: Magnoliophyta.
- Classe: Liliopsida
- Ordem Zingiberales.
- Planta: Herbácea vivaz acaule.
- Família: Musáceas (gênero *musa*).

A bananeira possui um cultivo simples e uma vida econômica que oscila de cinco a dez anos. A colheita do fruto ocorre após o primeiro ano de plantio. Após a primeira colheita as demais ocorrem durante todo o ano sem grandes diferenças de volume na produção.

A banana nanica é também conhecida como: banana-d’água, banana da china, banana anã ou banana chorona, tem casca fina e cor amarelo-

esverdeado, mesmo na fruta madura, possui uma polpa doce, macia e de aroma agradável.

A banana prata ou banana anã-grande possui fruto reto, de até 15 cm de comprimento, casca de cor amarelo-esverdeado e com cinco facetas, polpa menos doce que a da banana-nanica porém mais consistente e indicada para fritar.

A banana-maçã ou banana branca (*musa paradisiaca*) apresenta tamanho variado e pode atingir no máximo 15 cm de comprimento e pesar 160 g. É ligeiramente curva, tem casca fina e amarelo clara, polpa branca, bem aromática e de sabor muito apreciado¹⁸. Apresenta um fruto do tipo partenocarpico (formado sem fecundação prévia por isso não possui sementes). Existe, entretanto, uma espécie da Indonésia que possui sementes (a *musa balbisiana*) que é considerada a ancestral das atuais.

O tipo de banana considerado nativo do Brasil é a banana da terra, que é o quarto produto mais consumido no mundo e é cultivada em mais de 130 países.

Existem atualmente mais de cem tipos diferentes de bananas cultivadas no mundo. No Brasil, as bananas cultivadas são: a prata, da terra, maçã, de São Tomé, sapo, figo e d'água.

Os elementos minerais mais comuns encontrados na fruta são: potássio, sódio, fósforo, cálcio, magnésio, cobre e ferro.

A casca da banana representa de 47 a 50% do peso total da fruta madura, e não tem aplicações de ordem industrial, sendo esporadicamente utilizada, de forma direta na alimentação animal. A composição centesimal da casca de banana é de 75% de água e 25% de matéria seca, sendo fonte de vitaminas A e C, potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco e cobre¹⁵⁻¹⁶.

A farinha da casca de banana é um alimento barato energético e nutritivo e apresenta teores elevados de material organo-mineral quando comparados com a polpa. A farinha da casca de banana contém 35% de amido, 31% de açúcares totais, 65% umidade, 13% cinzas, 10% lipídeos e 8,80% de proteínas. Os teores de K, Na e Fe encontrados normalmente nas cascas de banana de espécies nacionais são: 333,4, 6,74 e 6,94 mg/kg, respectivamente¹⁷. Assim sendo o material é rico em grupos funcionais orgânicos (carboxilatos e fenóis), capazes de interagir fortemente com íons metálicos. O processo de bioissorção

ocorre devido à presença de ácido pécico, polioses, proteínas e lignina que contém os grupos funcionais adequados para a adsorção de íons metálicos¹⁹.

A biossorção tem sido empregada para descrever a propriedade desses

biomateriais em reter íons de soluções aquosas, portanto considerados

promissores na remoção de metais pesados de efluentes industriais^{19,20}. Este processo resulta de interações eletrostáticas e também da formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície celular, quando estes exibem alguma afinidade química pelo metal. A identificação dos grupos funcionais é importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação dos metais na estrutura dos biomateriais¹⁹⁻²¹.

1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1)ANNADURAI, G; JUANG, R.S; LEE, D.J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v. 47 (1), p. 185-190, 2003.
- 2)SOUSA, F.W., et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30 (5), p. 1153-1157, 2007.
- 3)GUPTA, V. K., ALI, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 131-14, 2000.
- 4)GONG, RENMIN; JIN, Youbin; CHEN, FAYANG; CHEN, JIAN; LIU, ZHILI. Enhanced Malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 865- 870, 2006.
- 5)GONG, RENMIN, JIN, YOUNBIN; CHEN, JIAN; HU, YUN; SUN, JIN. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 332- 337, 2007.
- 6)CRYSTIAN. G. R., ZAIA, D. A. M., ALFAYA, R. V. S., ALFAYA, A. A. S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**. v.166, p. 383-388, 2009.
- 7)POLLARD,S.J.T. et al. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Science Total Environmental**, v. 116, p. 31-52, 1992.

- 8) JACQUES, R. A.; LIMA, E. C.; Dias, S. L.P.; MAZZOCATO, A. C.; PAVAN, F. A. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.57, p. 193-198, 2007.
- 9) PAVAN, F. A., LIMA, I. S. Lima; AIROLDI, C.; GUSHIKEM, Y.. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. B137, p. 527-533, 2006
- 10) NASERNEJAD, B., et al. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1319-1322, 2005.
- 11) SOUSA, F. W. et al. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó de casca de coco verde tratada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
- 12) BANDYOPADHYAY, A., et al. Removal of hexavalent chromium by synergism modified adsorption. **Indian Journal Environmental Pollution**, v.18, (9), p. 662-671, 1998.
- 13) GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- 14) [http:// www.gazetamercantil.com.br](http://www.gazetamercantil.com.br). Acesso em: 20 jun. 2007.
- 15) NETO, J. M. M; CIRNE, L. E. M. R; PEDROZA, J. P; SILVA, M. G. Componentes Químicos da Farinha de Banana (musa sp) Obtida por Meio de Secagem Natural. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 2 (3), p. 316-318 1998.
- 16) GONDIM, J.; et al. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 25 (4), p. 825-827, 2005.
- 17) MEDEIROS. et al. **Estudo do aproveitamento da casca da banana (Musa Sapientum, Shum.) na produção de farinha**. Disponível em: <[http://www.estacio.br/graduação/engdealimentos/trabfinais/casca de banana. asp](http://www.estacio.br/graduação/engdealimentos/trabfinais/casca%20de%20banana.asp)>. Acesso em: 13 jul. 2007.
- 18) Wikipédia enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Banana>>. Acesso em: 13 nov. 2007.
- 19) RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.11 (1), p.1413-1452, 2006
- 20) PAVAN, Flávio A., FRANCISCO, Maria S.P., LANDERS, Richard and GUSHIKEM, Yoshitaka. Adsorption of Phosphoric Acid Niobium Oxide Coated Cellulose Fiber: Preparation, Characterization and Ion Exchange Property. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16(4), p. 815-820, 2005.
- 21) KAPPOR, A.; VIRARACHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in aspergillus niger. **Bioresource Technology**, v. 61, p. 221-227. 1997

CAPÍTULO II

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA CASCA DA BANANA NATURAL

2.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de banana do mundo. O Estado do Paraná contribui sobremaneira para esta posição e a região de Cornélio Procopio (PR) ocupa a segunda posição no Estado. Devido a este fato existem muitas indústrias de doces, balas e compotas na região, produzindo grandes quantidades de cascas de banana como resíduo. Em razão disto, surgiu a idéia de se desenvolver um possível aproveitamento deste resíduo. Outra informação importante diz respeito a região de Londrina (PR), na qual existem sete indústrias de fabricação de baterias e outras tantas de galvanoplastia. Com a reunião destas informações tentamos desenvolver um trabalho científico que pudesse utilizar a casca da banana como um adsorvente de metais pesados dissolvidos em água.

O levantamento bibliográfico demonstrou que apenas um trabalho científico sobre este assunto foi publicado¹ até o momento, isto foi o nosso ponto de partida para o trabalho.

As bananas apresentam fonte importante na alimentação humana pelo valor energético e principalmente, pelo conteúdo mineral e vitamínico que apresentam. As análises do fruto revelaram mais de 350 compostos identificados¹. Os maiores constituintes são os ésteres amílicos e isoamílicos dos ácidos butírico, propiônico e acético. Sob o ponto de vista tecnológico e comercial existe um elevado consumo “in natura” e industrial da fruta devido a grande variedade de vitaminas e nutrientes¹.

Entretanto observamos que pouca pesquisa existe referente à casca de banana. Alguns exemplos citados referem-se a sua aplicação como farinha para casos de aplicação nutricional em bolos, biscoitos e tortas^{2,3} e no combate da desnutrição infantil (pastoral da criança).

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Reagentes e Solventes

As soluções foram preparadas utilizando-se reagentes P.A. (HCl, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico e NaOH) e a água utilizada em todos os experimentos possuía qualidade MilliQ^{plus}.

2.2.2 Preparação do Biossorvente

As cascas de banana utilizadas neste trabalho foram coletadas em diversas ocasiões no restaurante universitário da Universidade Estadual de Londrina - RU.

As cascas coletadas foram secas ao sol por 18 horas⁴ e posteriormente lavadas e cortadas em pedaços de aproximadamente 10 cm de comprimento. Em seguida o material foi colocado em estufa, com circulação de ar, entre 50 e 60^o C por 24 horas. O material seco obtido foi triturado em moinho de facas e peneirado para se obter uma fração composta de partículas com tamanho entre 0,15 a 0,25 mm. O material obtido foi disperso em solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e deixado em repouso na temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida o material foi filtrado a vácuo, lavado exaustivamente com água e seco por 24 horas na temperatura de 60^o C. O material obtido desta forma foi denominado de farinha de banana natural, FBN.

2.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr a 1% (em massa) em um espectrofotômetro

FT-IR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia de varredura foram obtidas pela deposição do material sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3M™) previamente fixada sobre um suporte de ouro. A amostra foi recoberta com um filme condutor de ouro utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM 6360LV conectado a um detector de elétrons secundários da Noran System Six, para analisar a energia dispersiva de raios-X.

2.2.5 Estudos de Adsorção

O método de batelada foi usado na obtenção das isotermas de tempo de contato, na influência da variação do pH da solução e nas isotermas de variação de concentração na adsorção dos íons metálicos (Cu, Zn, Cd e Pb) em solução pelo material FBN. Neste método 100 mg de FBN foi disperso em 25 mL de solução do sal do metal em um frasco fechado. O frasco foi então colocado em uma mesa agitadora orbital em ambiente termostaticado a 25°C e o sistema foi agitado por um tempo determinado. Uma alíquota da fase líquida foi retirada para análise no ICP e o número de mg do metal fixo por grama de adsorvente, N_f , para cada ponto foi determinado pela aplicação da equação:

$$N_f = (N_i - N_s) / m,$$

na qual, N_i e N_s são os números de mg de metal inicialmente adicionado e do sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e m a massa (em gramas) do adsorvente.

2.2.5.1 Influência do tempo de contato

Para a determinação do tempo necessário para que o material FBN atinja o máximo de adsorção do íon metálico, foram realizadas isotermas, pela técnica de batelada. A isoterma foi obtida mantendo-se a concentração do íon metálico constante em estudo (25,0 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de metal) e variando-se o tempo de contato da solução com o adsorvente FBN de 1 a 180 minutos.

2.2.5.2 Influência do pH da solução

Com o intuito de se determinar o pH da solução de metal onde ocorre a máxima adsorção pelo biossorvente, realizou-se o método da batelada. Dispersou-se 100 mg de FBN em 25,0 mL de uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do metal fixando-se o tempo de contato da solução com o biossensor em duas horas. O pH das soluções utilizadas variou de 1,5 a 6,0 e o valor de pH da solução foi ajustado pela utilização de HCl ou NaOH.

2.2.5.3 Influência da concentração

O método de batelada foi utilizado para a determinação das isotermas de concentração com o tempo de contato de duas horas e o pH da solução ajustado a 5,0. A concentração do metal nas soluções utilizadas variou de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, mantendo fixo o volume da solução em 25 mL.

2.2.6 Análises

As análises de determinação do teor dos íons metálicos em solução nos estudos de adsorção foram realizadas em espectrofotômetro acoplado de plasma induzido ICAP 61 E-Thermo Jarrel Ash (ICP) com as amostras nas devidas diluições em água.

2.2.7 Tratamento dos Resíduos

Os resíduos de soluções de HCl e de NaOH foram neutralizados entre si e descartados em pia em alta diluição com pH na faixa de 6,5 a 7,5.

Os resíduos das soluções contendo metais pesados foram evaporados lentamente a 80°C, sendo que cada 5 L de resíduo origina-se 50 mL de resíduo concentrado. Este resíduo concentrado foi transferido para recipiente plástico e o pH da solução foi ajustado a 10,0 com NaOH sólido. Em seguida, o resíduo foi deixado na temperatura ambiente por 24 h para que ocorresse a total precipitação dos íons metálicos. O resíduo foi filtrado e a parte sólida foi descartada de forma conveniente após a sua identificação e a parte líquida foi neutralizada entre pH 6,5 a 7,3 e altamente diluída no momento do descarte em pia.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Preparação do Biossorvente

Durante os testes preliminares de preparação da farinha da casca da banana verificamos que este material é muito susceptível com relação ao tempo e a temperatura utilizada para a sua secagem. O método de preparação da farinha da casca da banana deve ser feito de forma altamente reprodutível se quisermos um material com alto desempenho.

A casca da banana apresenta inúmeros sítios de adsorção já ocupados por íons metálicos adsorvidos durante a formação da fruta. Desta forma se torna imperativo liberar o maior número de sítios ocupados para que a adsorção de metais pesados possa ocorrer em valores maiores possíveis. Assim, realizou-se a lavagem da farinha da casca da banana com solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem da partícula da farinha da casca de banana, FBN é mostrada na Figura 1. A partícula apresenta um aspecto em múltiplas camadas com alguns orifícios abertos, sendo interessante para a finalidade e o objetivo desta pesquisa que é utilizar o biomaterial em um processo de adsorção.

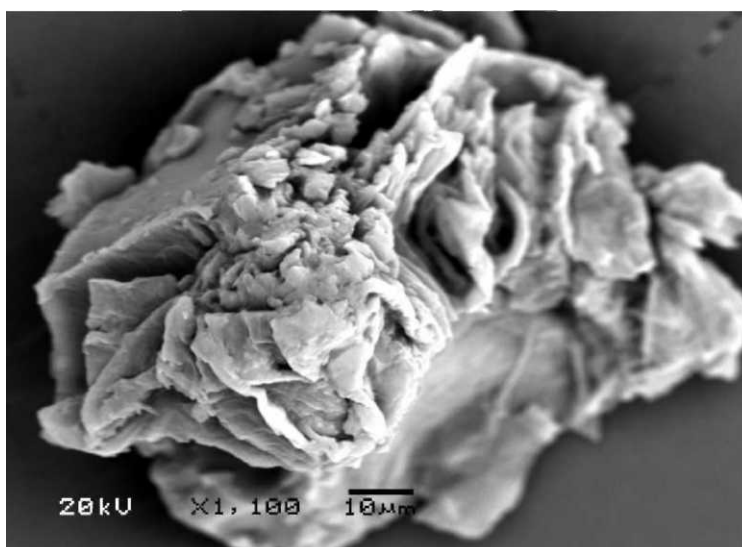


Figura 1 – Imagem de MEV de um grão da farinha de casca da banana natural lavada com HCl, FBN.

2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para se verificar quais são os grupos funcionais presentes no material. A Figura 2 mostra o

espectro na região do infravermelho da farinha da casca de banana natural antes da lavagem com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹. O grande número de bandas no espectro sugere uma natureza complexa do biossorvente. A banda com máximo em 3348 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento vibracional axial dos grupos O-H característicos da celulose^{5,6}. As bandas na região de 2967 a 2843 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos grupos CH-OH, -CH e -CH₂ de grupos alifáticos característicos da estrutura da celulose^{5,6}. A banda em 1734 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações de deformação axial de C=O em ácidos carboxílicos presentes na casca da banana (ácido pécico ou ácido cítrico) ou de ésteres⁷. A banda intensa em 1613 cm⁻¹ pode ser atribuída a vibração de estiramento do ânion -COO⁻ ou do grupo -C-O- de ésteres ou éteres^{6,7,8}. A banda em 1104 cm⁻¹ pode ser atribuída a estiramento ligado a grupos -S-OH ou -P=O⁶⁻⁷. A banda em 884 cm⁻¹ pode ser atribuída a deformações de amins⁸.

A análise do espectro na região do infravermelho do material FBN mostra diversos grupos funcionais que sugerem a presença de celulose, lignina, ácido pécico, ácidos orgânicos pequenos, ésteres amílicos e proteínas⁸.

A Figura 3 mostra o espectro na região do infravermelho da farinha da casca de banana natural lavada com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹. Os espectros de infravermelho mostrados na Figuras 2 e 3 são muito semelhantes e apresentam pequenas diferenças em algumas intensidades das bandas apenas.

2.3.4 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção com o biossorvente FBN foram realizados pelo método da batelada.

As quantidades de íons metálicos dissolvidos nas alíquotas retiradas nestes estudos foram analisadas por ICP.

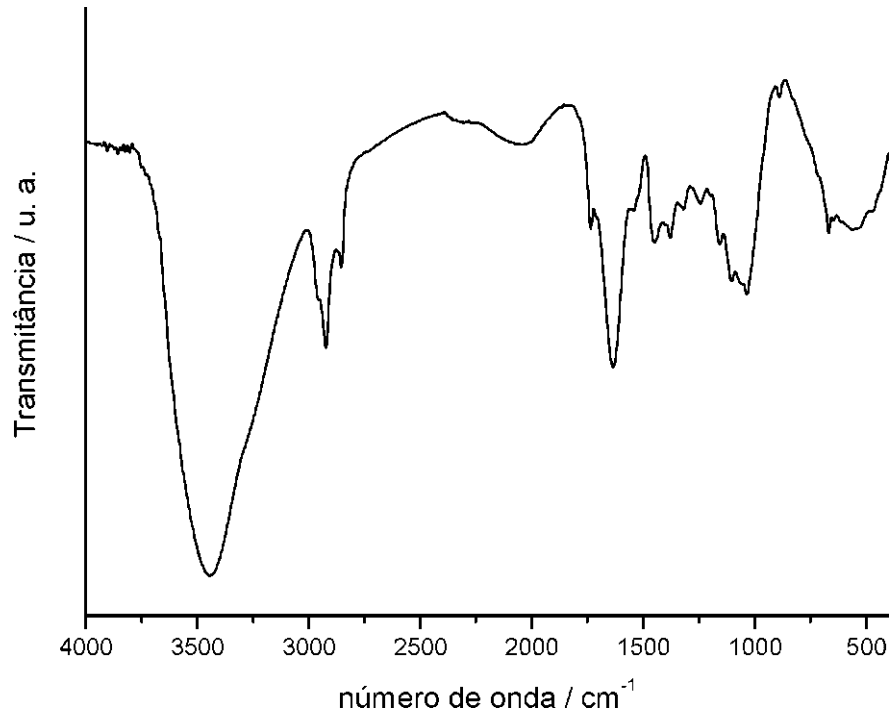


Figura 2 – Espectro de infravermelho da farinha da casca da banana antes da lavagem com solução de HCl.

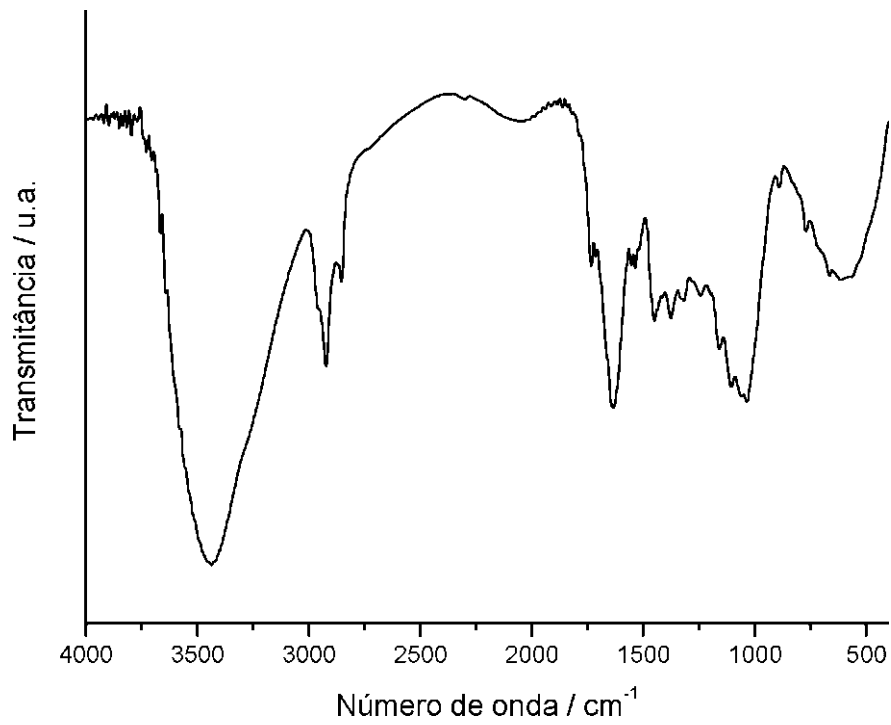


Figura 3 - Espectro de infravermelho da farinha da casca da banana lavada com solução de HCl.

2.3.4.1 Isotermas de tempo de contato

A Figura 4 mostra as isotermas de tempo de contato do bioissorvente FBN com soluções aquosas de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Os pontos no gráfico representam a média aritmética de triplicatas e no presente caso o desvio padrão dos resultados não foi superior a 2,0%. O tempo utilizado no experimento foi de três horas para todas as isotermas de tempo contato com FBN. O comportamento das isotermas de tempo de contato mostra que após vinte minutos o equilíbrio dos sistemas foi alcançado. Isto sugere que os sítios ativos de adsorção estão facilmente disponibilizados na partícula para interagirem com o metal em solução e que o íon metálico com maior adsorção (mássica) é o chumbo. A ordem de adsorção em massa dos íons metálicos em solução com o bioissorvente, é a seguinte: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb}$. Esta ordem coincide que o efeito do tamanho do íon hidratado é um dos efeitos mais importantes neste processo de adsorção da FBN.

Ion	Diâmetro do íon hidratado / nm
Cu^{2+}	0,60
Zn^{2+}	0,60
Cd^{2+}	0,50
Pb^{2+}	0,45

2.3.4.2 Influência do pH da solução

As Figuras 5, 6, 7 e 8 mostram a influência da variação do pH da solução do íon metálico no processo de adsorção pelo material FBN.

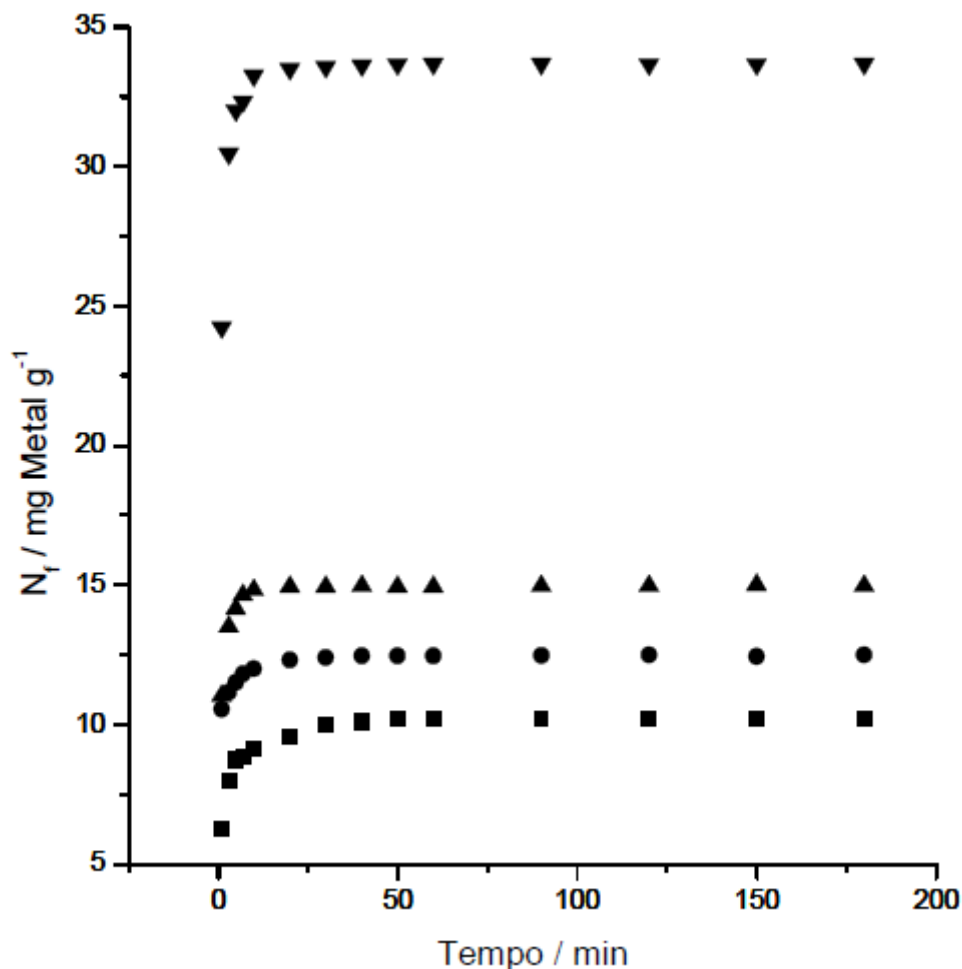


Figura 4 - Figura 4 - Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons Cu^{2+} (\blacksquare), Zn^{2+} (\bullet), Cd^{2+} (\blacktriangle) e Pb^{2+} (\blacktriangledown) na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com a farinha de casca de banana lavada com HCl.

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

A influência da variação do pH da solução dos metais no processo de adsorção pela FBN é muito semelhante para todos os metais estudados. Observa-se em todas as Figuras um máximo de adsorção ao redor do pH 5,0. O valor da adsorção do metal decresce rapidamente com a diminuição do valor do pH, isto sugere processos de competição entre o próton da solução e o metal dissolvido. Um fato importante a ser considerado neste ponto é que os sítios ativos de sorção do biossorvente são formados por grupos ácidos orgânicos, os quais apresentam pK_a no intervalo de 3,5 a 5,0⁸

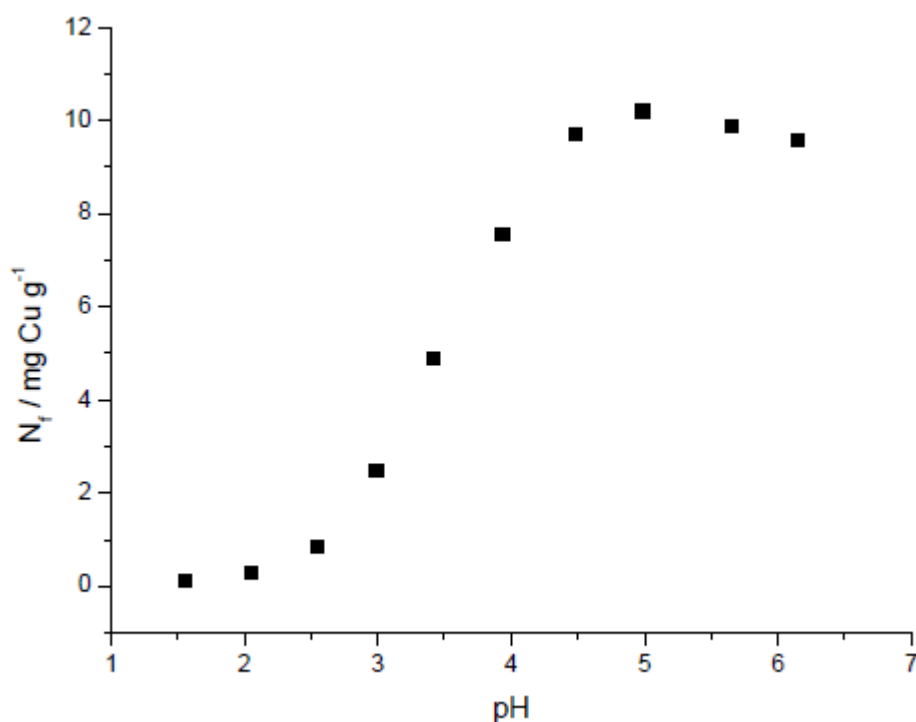


Figura 5 - Comportamento da adsorção dos íons Cu^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

Em valores de pH superiores a 5,5 começa a surgir um ligeiro decréscimo no valor da adsorção dos metais pela FBN. Isto pode ser explicado pela hidrólise dos íons metálicos em solução com a formação de espécies como $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})^+$, o que promove a redução da capacidade de adsorção, pela diminuição da carga formal do íon metálico. Valores de pH de solução superiores a 6,0 não foram estudados devido a processos de hidrólise dos íons e sua posterior precipitação da solução na forma de hidróxidos hidratados^{8,9}.

Os valores colocados nos gráficos das Figuras 5, 6, 7 e 8 deste estudo são média de triplicatas e os valores dos desvios padrão dos resultados não foi superior a 2,5% em todos os casos.

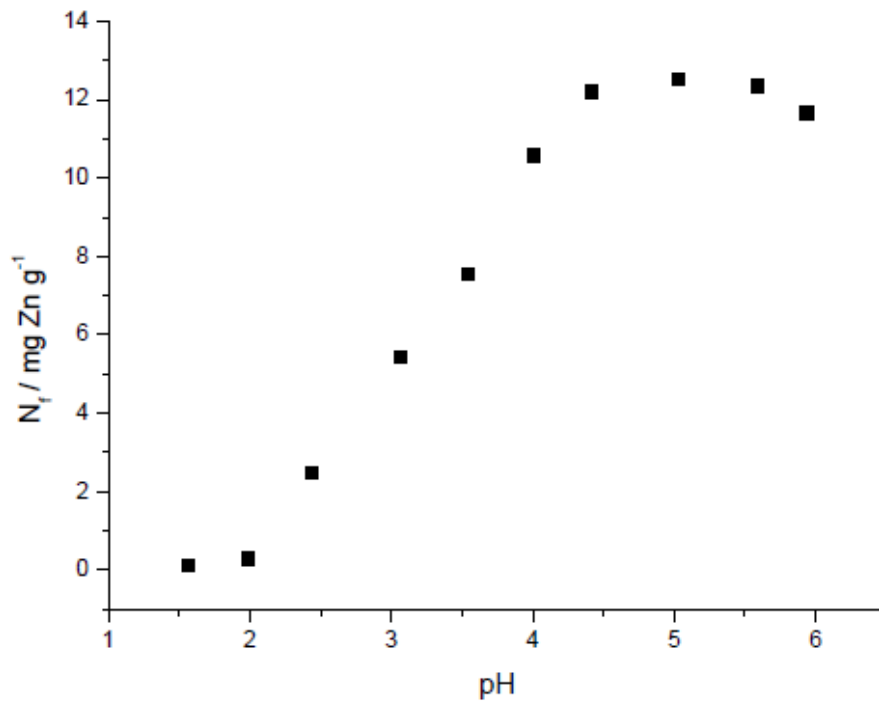


Figura 6 - Comportamento da adsorção dos íons Zn^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

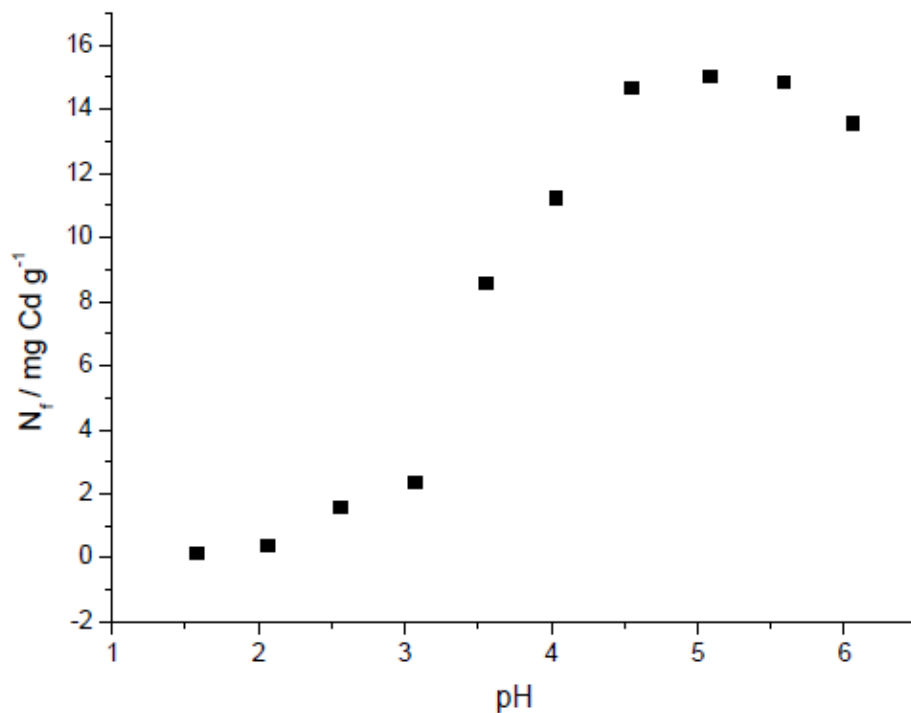


Figura 7 - Comportamento da adsorção dos íons Cd^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

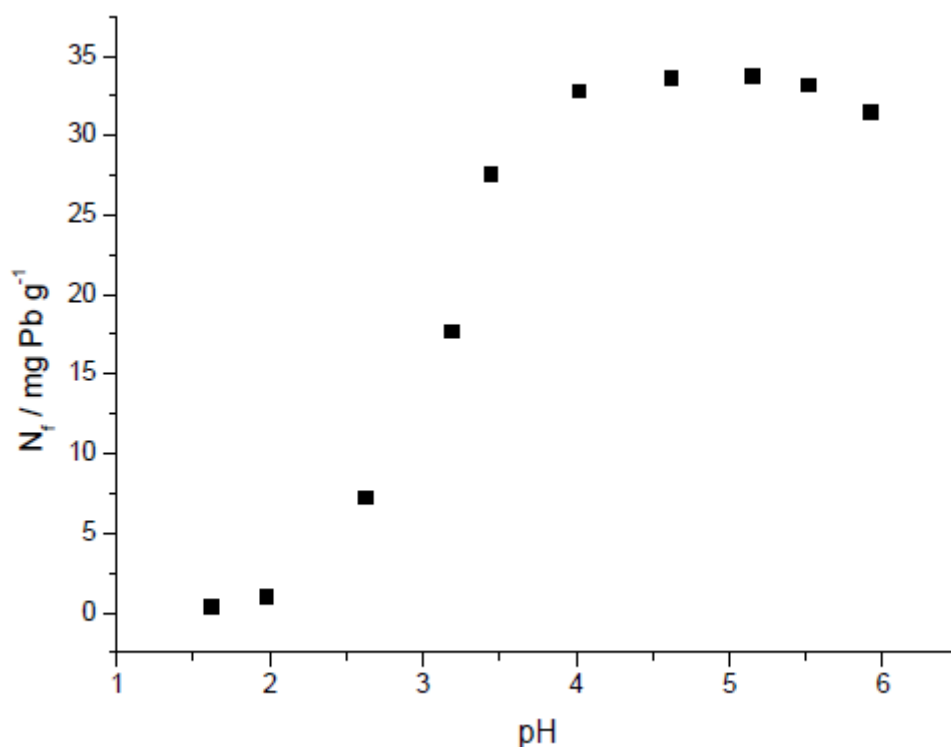


Figura 8 - Comportamento da adsorção dos íons Pb^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBN. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

2.3.4.3 Isotermas de concentração

As isotermas de concentração para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} são mostradas nas Figuras 9, 10, 11 e 12, respectivamente. As concentrações dos íons metálicos utilizadas neste estudo variaram de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado em 5,0 e com um tempo de contato de duas horas.

As isotermas de adsorção dos íons metálicos com a variação de concentração foram necessárias para se determinar a concentração de saturação no biossorvente FBN.

O valor máximo de adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi de 10,77, 13,06, 15,34 e 34,16 mg g^{-1} , respectivamente obtido na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do metal em solução aquosa ajustada em pH 5,0 e com tempo de contato de duas horas com a FBN. Os valores de N_f , utilizados na construção dos

gráficos resultam da média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção, entre os quais, os que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção líquido-sólido são os modelos de Langmuir e Freundlich.

O comportamento da adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na superfície do material FBN foi estudado aplicando-se os modelos de Langmuir, e Freundlich.

No modelo de adsorção proposto por Langmuir a superfície de adsorção é homogênea, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos sem interação com as moléculas do soluto, e torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície. O modelo de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o mecanismo foi desenvolvido¹⁰⁻¹¹.

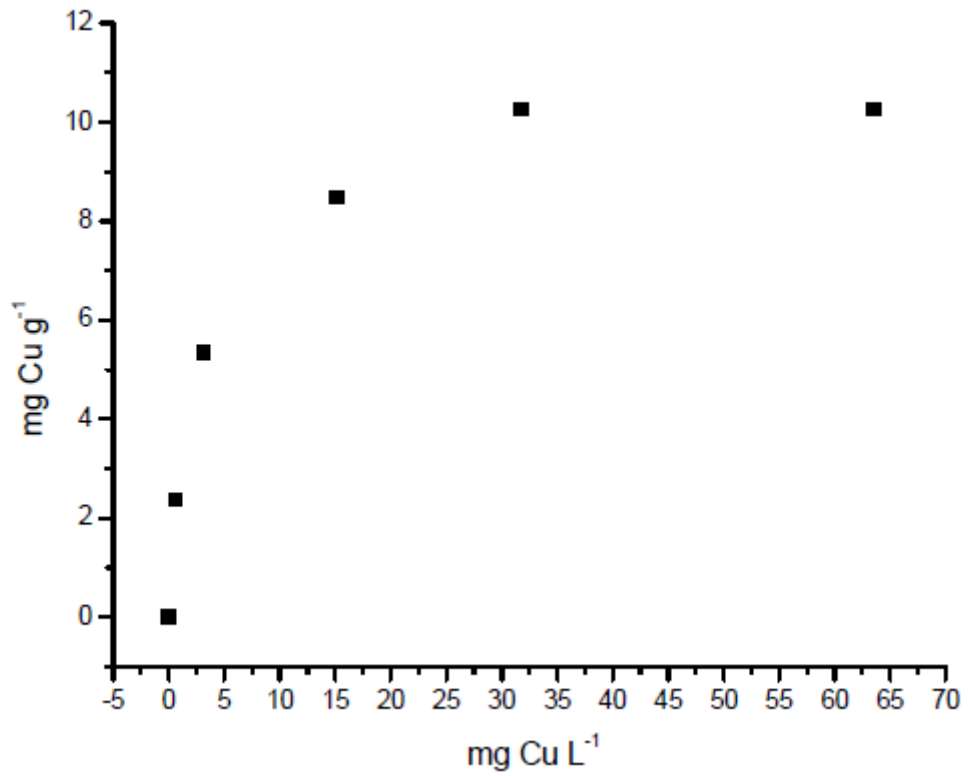


Figura 9 – Isoterma de concentração dos íons Cu^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.

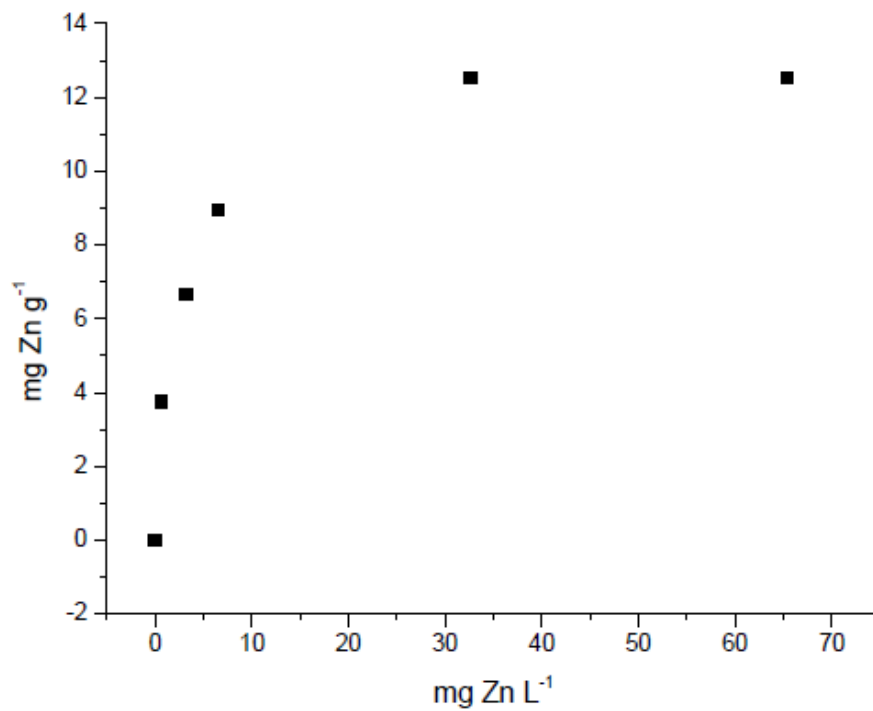


Figura 10 – Isoterma de concentração dos íons Zn^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.

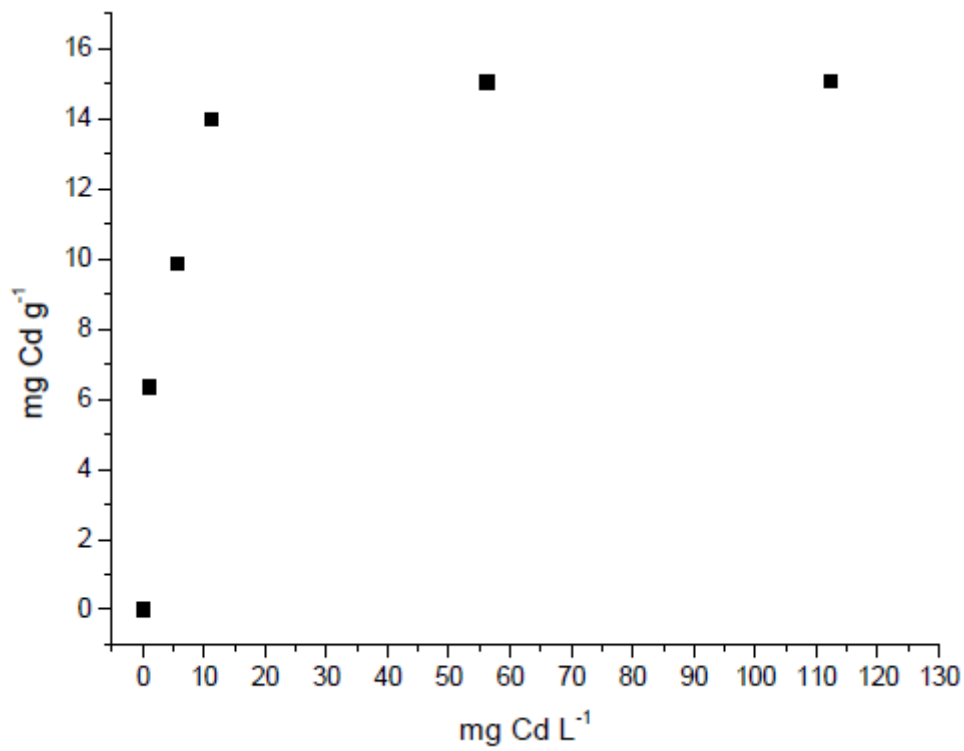


Figura 11 – Isoterma de concentração dos íons Cd²⁺ em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.

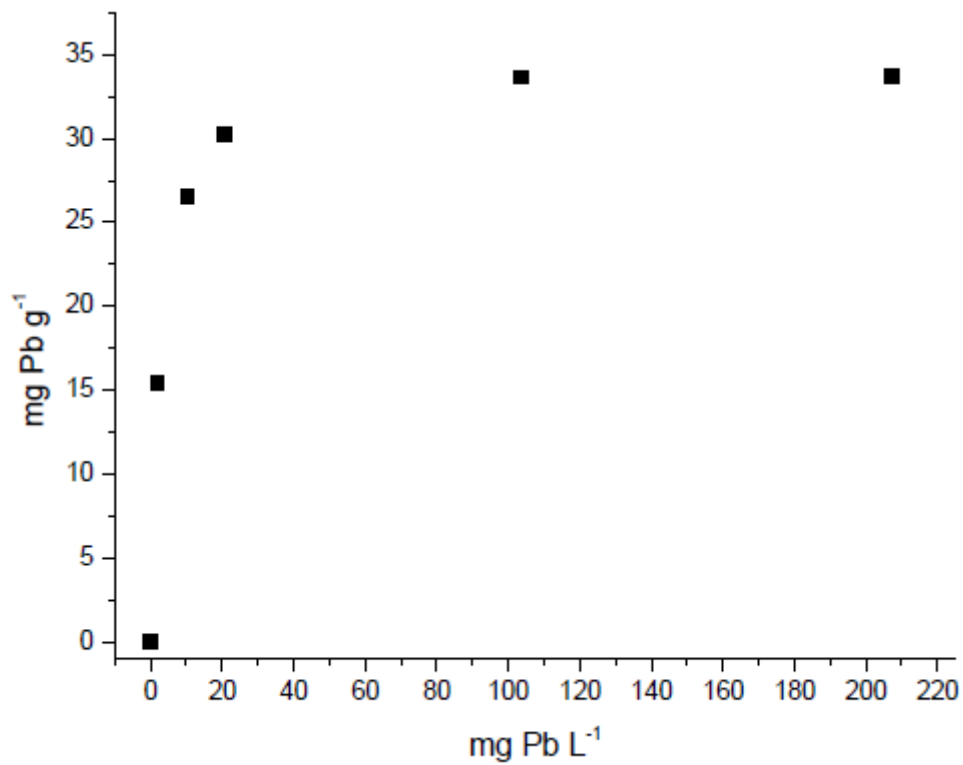


Figura 12 – Isoterma de concentração dos íons Pb²⁺ em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBN.

A Isoterma de Langmuir é representada pela expressão:

$$C_e / q_e = 1 / q_m b + C_e / b$$

na qual C_e é a concentração do metal no equilíbrio, q_e (N_f) é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, q_m e b são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e constante de afinidade de Langmuir, respectivamente.

A forma linear da isoterma de Langmuir é obtida pelo gráfico C_e / q_e vs C_e de onde obtêm-se os valores do coeficiente angular da reta que corresponde a $1/b$ e o coeficiente linear que corresponde a $1/q_m b$. Uma característica importante da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), relacionada à energia de ligação soluto-superfície do adsorvente¹², a qual é definida como:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0)$$

na qual, C_0 é a concentração inicial do metal mais alta e b é a constante de afinidade de Langmuir⁹. Para valores de R_L entre 0 e 1 temos uma adsorção favorável, quando temos valores do tipo $R_L = 0$, $R_L = 1$ ou $R_L > 1$ isto descreve uma adsorção irreversível, linear e desfavorável¹³, respectivamente.

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram as isotermas de concentração na forma linear para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente.

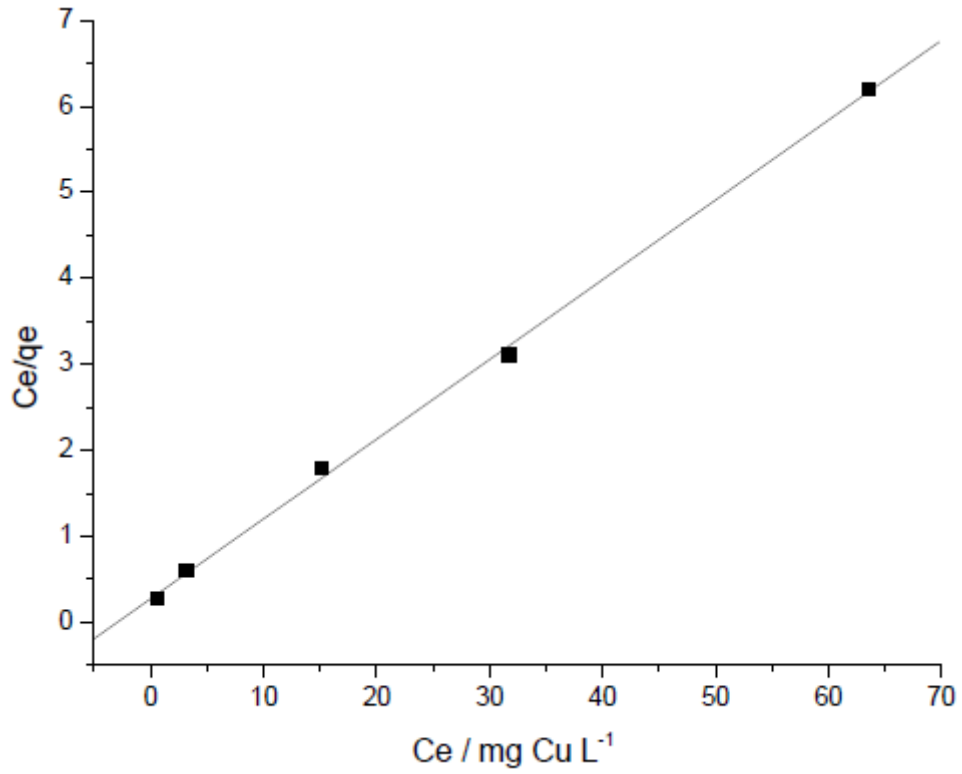


Figura 13 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cu^{2+} pelo biossorvente FBN.

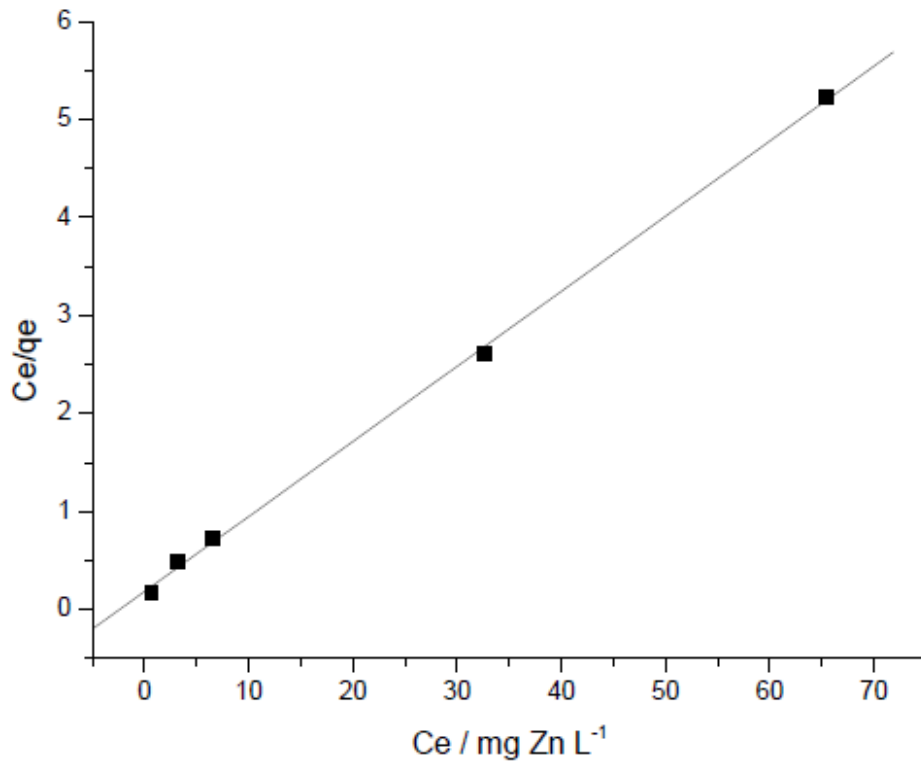


Figura 14 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Zn^{2+} pelo biossorvente FBN.

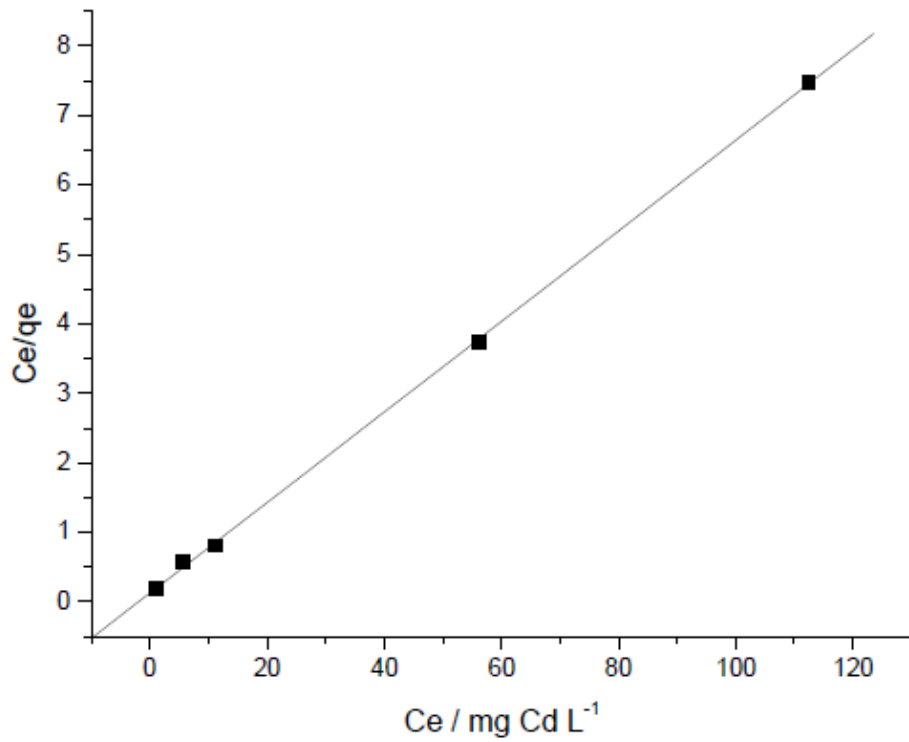


Figura 15 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cd²⁺ pelo biossorvente FBN.

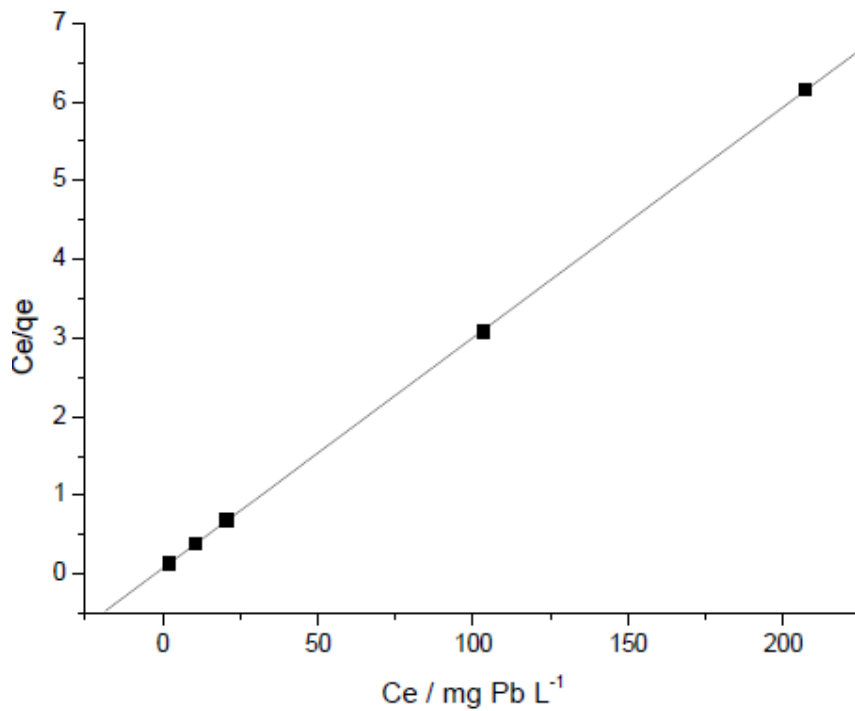


Figura 16 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Pb²⁺ pelo biossorvente FBN.

Os parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados experimentais das isotermas de concentração para os íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} pelo modelo de Langmuir estão mostrados na Tabela 1.

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo de isoterma é representado pela equação:

$$q_e = K_f C_e^n$$

na qual C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida e q_e (N_f) é a quantidade de adsorbato na fase sólida, K_f e n são chamados de coeficientes de Freundlich.

A forma linear da isoterma de Freundlich é representada pela equação:

$$\log q_e = (1/n)\log C_e + \log K_f.$$

Os parâmetros K_f e n podem ser obtidos a partir do gráfico $\log q_e$ vs $\log C_e$. O n está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos no adsorvente e K_f está relacionado com a capacidade de um material em reter determinado soluto. Este coeficiente (K_f) pode ser entendido como uma medida da distribuição do equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas para um determinado material sólido. Assim, quanto maior a capacidade adsorptiva maior será o valor de K_f ¹⁴⁻¹⁵.

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido a heterogeneidade da superfície ¹⁶.

Os dados experimentais das isotermas de concentração para os metais Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa com pH ajustado a 5,0 e com tempo de contato com o biossorvente FBN fixo em duas horas foram tratados de acordo

com o modelo de Freundlich e as formas lineares são mostradas nas Figuras 17, 18, 19 e 20.

Os parâmetros obtidos do tratamento dos dados experimentais das isotermas de concentração dos íons metálicos com o modelo de Freundlich são mostrados na Tabela 1.

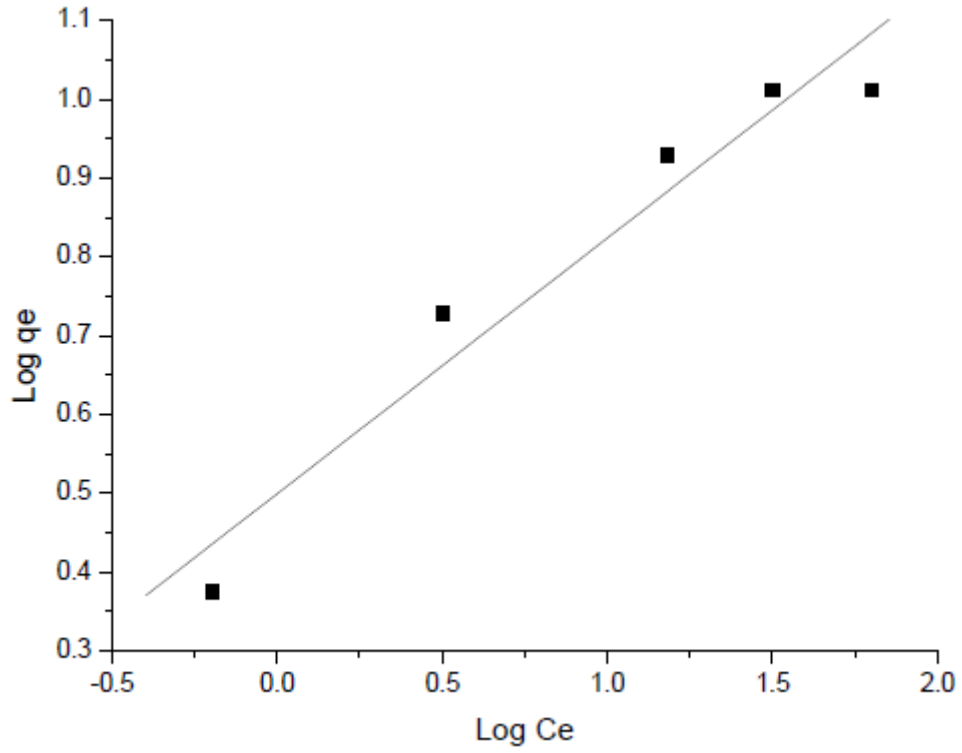


Figura 17 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cu^{2+} pelo biossorvente FBN.

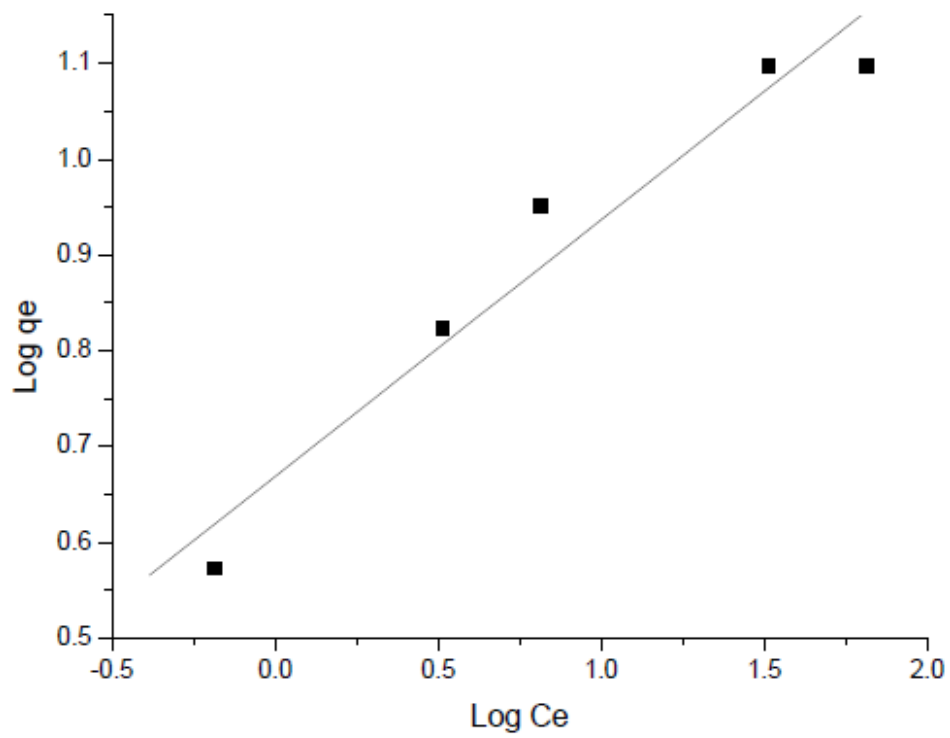


Figura 18 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Zn²⁺ pelo biossorvente FBN.

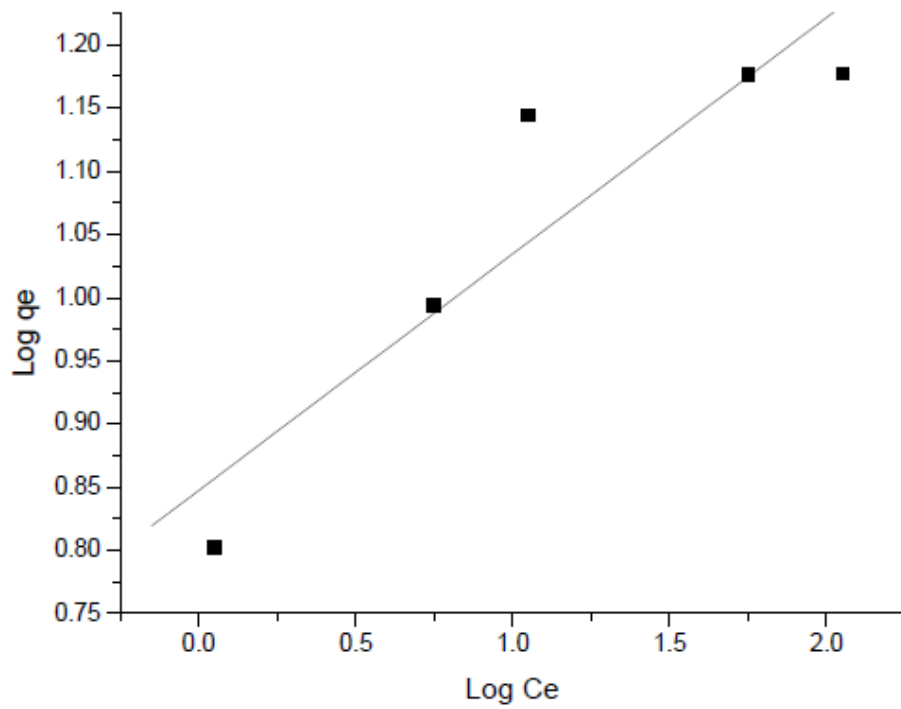


Figura 19 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cd²⁺ pelo biossorvente FBN.

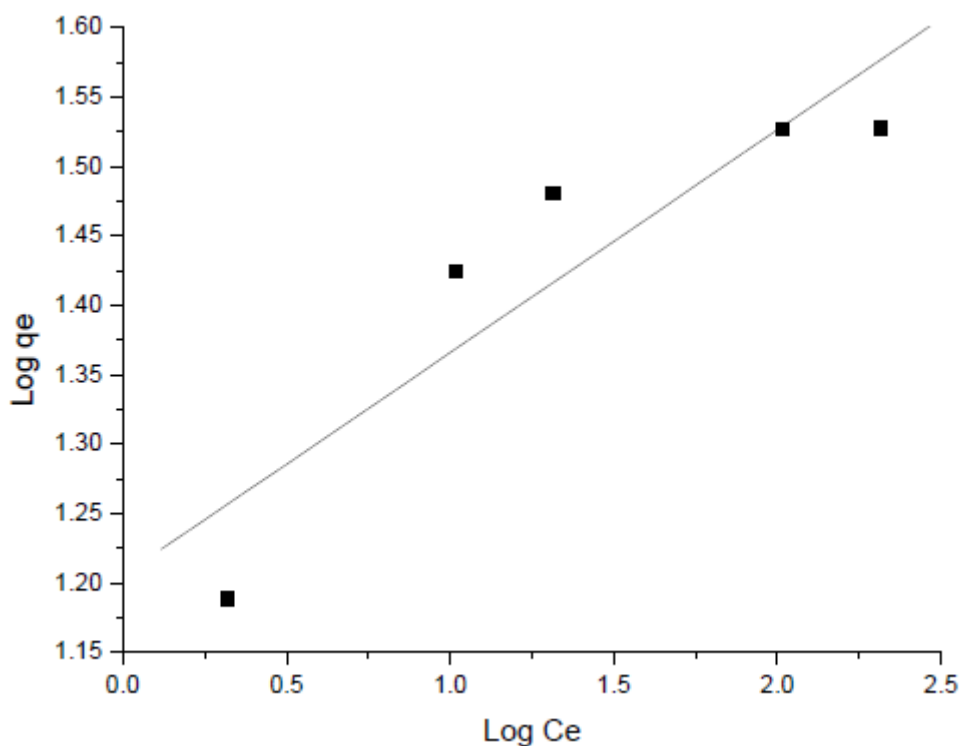


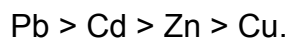
Figura 20 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Pb^{2+} pelo biossorvente FBN.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados experimentais das isotermas de concentração dos íons metálicos com o biossorvente FBN utilizando os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Ions	Langmuir			Freundlich			
	q_m	b	R_L	R	n	K_f	R
Cu^{2+}	10,7677	0,3482	0,0432	0,99931	0,3249	3,1575	0,97175
Zn^{2+}	13,0582	0,4165	0,0354	0,99956	0,2600	4,6619	0,97282
Cd^{2+}	15,3444	0,5196	0,0662	0,99984	0,1822	7,0354	0,92042
Pb^{2+}	34,1647	0,6392	0,0608	0,99998	0,1605	16,0457	0,90619

Pela observação dos dados apresentados na Tabela 1 verificamos que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) se mostram capazes de descrever o comportamento do processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelo biossorvente FBN adequadamente. Os elevados coeficientes de correlação linear dos dados experimentais no modelo de Langmuir sugerem que o processo de adsorção se ajusta melhor a este modelo matemático.

Ambos os modelos mostram que a ordem de adsorção mássica dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa e a pH ajustado a 5,0 com relação ao biossorvente FBN é a mesma e a seguinte:



Com relação aos dados obtidos, podemos dizer que a farinha da casca da banana natural, FBN, produzida com espécies nacionais é um material bastante eficiente e de baixo custo na remoção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas.

2.3.4.4 Estimativa da vida útil do biossorvente FBN

Estudos de reutilização do material FBN foram realizados com todos os íons metálicos.

O material FBN foi colocado em contato com uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} do metal em pH 5,0 por 2 horas. Em seguida o material foi filtrado e disperso em solução de HCl $0,1$ mol L^{-1} . Após, dois minutos o material foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco a 60° C até peso constante. Este material foi novamente utilizado para um novo processo de adsorção. Após 30 vezes de reutilização do material FBN a capacidade de adsorção máxima do material foi analisada e constatou-se que para todos os íons utilizados a sua capacidade manteve-se no mínimo no valor de 98,7% em relação a capacidade de adsorção máxima inicial para o íon metálico em estudo.

O resultado acima sugere que o material FBN pode ser reutilizado várias vezes sem perda significativa da sua capacidade de adsorção para os íons metálicos estudados. Isto pode estar relacionado a estabilidade dos sítios ativos presos na matriz da casca da banana natural.

2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) LIMA, A. G. B. de., et al. Comunicado técnico. Aspectos científicos e tecnológicos da banana. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 2(1), p. 87-101, 2000.
- 2) SILVA, C. A. B. **Produção de banana-passa: perfis agroindustriais**. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes / Universidade Federal de Viçosa / Ministério da Agricultura do Abastecimento e da Reforma Agrária, 1995.
- 3) FOLEGATTI, M. I. S., et al. Banana processamento. **Embrapa mandioca e fruticultura tropical**, 2004. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/recursos/Livro_Banana_Cap_13IDPA3643xufd.pdf. Acesso em: 25 abr. 2007.
- 4) MEDEIROS, et al. **Estudo do aproveitamento da casca da banana (Musa Sapientum, Shum.) na produção de farinha**. Disponível em: http://www.estacio.br/graduacao/engdealimentos/trabfinais/casca_de_banana.asp. Acesso em: 13 jul. 2007.
- 5) GOUVEIA, J.P.G. et al. Estudos das isotermas de sorção e calor isostérico do gengibre sem casca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 28, Pelotas, RS. **Anais...** 1999. CD ROM 4p.
- 6) Wikipédia enciclopédia livre. Disponível em: http://wikipedia.org/wiki/espectroscopiade_infravermelho. Acesso em: 14 nov. 2008.
- 7) CORTI, G.C. et al. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Carlos- SP. v. 14(5), p.313-317.
- 8) MEMON, J. R., et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66 p. 260-265, 2008.
- 9) CRYSTIAN, G. R., ZAIA, D. A. M., ALFAYA, R. V. S., ALFAYA, A. A. S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 383-388, 2009.
- 10) SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24(3), p. 324-330, 2001.
- 11) NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl_2 activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste. **Chemosphere**, v. 60, p. 1616-1623, 2005.

12)BOHN, H. L., et al. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979.

13)NASSAR. M. M. et al. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 223-226, 1997.

14)ALCANTARA. M. A. K.; CAMARGO. O.A. de. Isotherma de adsorgão de Freundlich para Cromio III em Latossolos. **Scientia Agrícola**, v. 58(3), p. 567-572, 2001.

15)BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamic of interactions. **Adsorption**, n. 12, p. 185-204, 2006.

16)MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

CAPÍTULO III

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA CASCA DA BANANA MODIFICADA COM ÁCIDO CÍTRICO

3.1 INTRODUÇÃO

Diferentes tipos de biomateriais, como resíduos agrícolas, ácidos húmicos¹, xisto² e madeiras³, têm a capacidade de reter íons metálicos através do processo de adsorção. Os resíduos agrícolas, como materiais adsorventes levam vantagem sobre resinas sintéticas, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis³⁻⁴. O aspecto preço baixo sinaliza que podem ser rapidamente utilizados em processos de tratamento de efluentes industriais e o aspecto da sua biodegradabilidade traz muitas vantagens com relação às políticas ambientais vigentes.

Conforme alguns pesquisadores a capacidade de adsorção pode ser aumentada significativamente quando o biomaterial é modificado quimicamente com algum grupo funcional adequado. Na literatura recente, alguns exemplos têm surgido com relação à modificação do sabugo de milho⁴ e da casca de soja⁵ com o ácido cítrico⁶ (Figura 1), esta modificação aumentou significativamente a capacidade de adsorção destes biomateriais.

Em busca de se obter um melhor desempenho da farinha da casca de banana natural, FBN, como biossorvente dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa e com isto torná-la mais atrativa para uma potencial aplicação industrial no tratamento de efluentes aquosos contaminados com metais pesados, a modificação química da FBN com ácido cítrico foi tentada. Neste capítulo apresentamos como tal modificação química foi realizada, como também os estudos de adsorção deste novo material em relação aos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa.

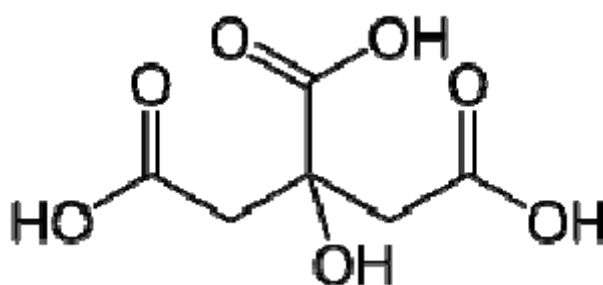


Figura 1 - Estrutura do ácido cítrico.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes e Solventes

O ácido cítrico utilizado foi o $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ de qualidade P.A.. Os demais reagentes e solventes foram descritos anteriormente no item II.2.1.

3.2.2 Preparação do Biossorvente Modificado com Ácido Cítrico

A farinha da casca de banana (FBN) (10 g) foi dispersa em uma solução de ácido cítrico $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ (250 mL) até que toda a farinha fosse coberta pelo líquido. A mistura foi colocada a 90° C por 24 h e em seguida a temperatura foi aumentada para 125° C e o material foi deixado por mais 90 minutos. O material foi retirado do aquecimento e lavado exaustivamente com água e seco por 24 h na temperatura de 50° C . O material assim obtido foi denominado de farinha de casca de banana modificada com ácido cítrico, FBM.

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.3.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.4.

3.2.5 Estudos de Adsorção

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.5.

3.2.5.1 Influência do tempo de contato

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.5.1.

3.2.5.2 Influência do pH da solução

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.5.2.

3.2.5.3 Influência da concentração

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito no item II.2.5.3.

3.2.6 Análises

O procedimento realizado foi idêntico ao descrito ao item II.2.6.

3.2.7 Tratamento dos Resíduos

Os resíduos das águas de lavagem da FBM contaminados de ácido cítrico foram descartados em pia em alta diluição e os demais resíduos foram tratados conforme o procedimento descrito no item II.2.7.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Preparação do Biossorvente

A modificação da FBN com ácido cítrico, aparentemente de fácil execução, apresentou diversas dificuldades. A reprodução das metodologias apresentadas na literatura para outros resíduos da agricultura (casca de arroz, casca de soja e sabugo de milho) não surtiram o efeito desejado. As dificuldades variaram desde produtos queimados até polímeros solúveis em água. Isto nos tomou muito tempo até obtermos uma metodologia de modificação da FBN de forma eficiente, a qual foi detalhada na parte experimental.

A farinha de casca de banana modificada com ácido cítrico, FBM, apresentou aspectos como a molhabilidade e a facilidade de aglomeração das suas partículas ligeiramente diferentes, quando em comparação a farinha FBN.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem das partículas de FBM pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) é mostrada na Figura 2. As partículas apresentam uma estrutura aparentemente mais porosa, quando comparadas com as partículas antes da modificação com o ácido cítrico. Este aspecto sugere que o processo térmico a alta temperatura promoveu a remoção de material volátil (como moléculas de água) internas que promoveram o aumento na porosidade da partícula.

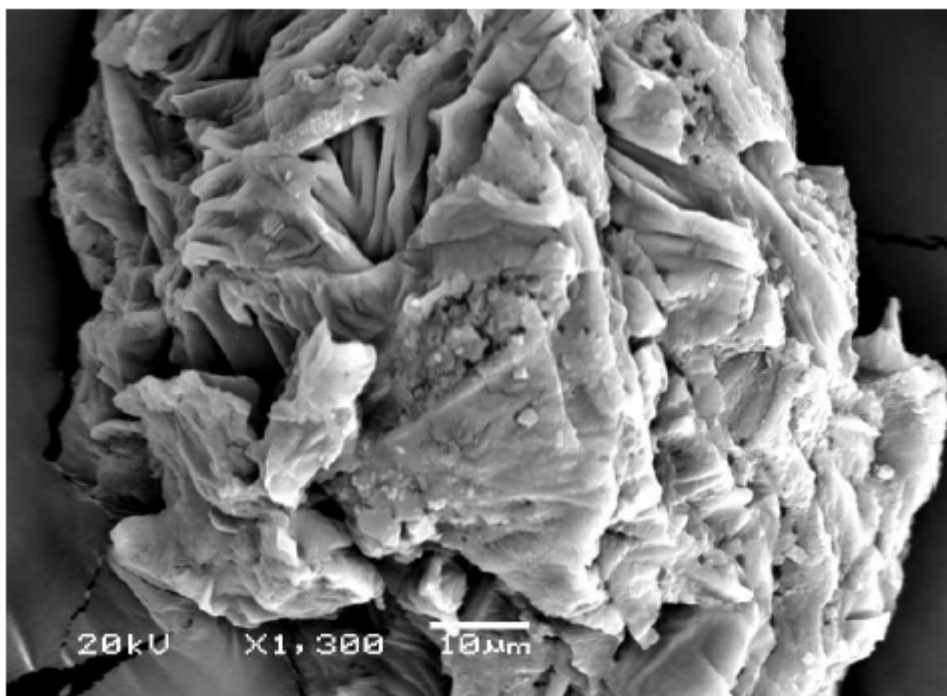


Figura 2 – Imagem de uma partícula de FBM por microscopia eletrônica de varredura.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 3 mostra o espectro na região do infravermelho do material FBM na curva B. A banda mais importante que caracteriza a modificação química é o aparecimento da banda intensa em 1734 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento do grupo -C=O de ácido carboxílico. Para efeito comparativo foi colocado na curva A o espectro do ácido cítrico que contém uma banda intensa em

1734 cm^{-1} que pode ser atribuída aos $-\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxílicos. Pela análise do infravermelho do material FBM podemos acreditar que pelo menos um dos grupos carboxílicos do ácido cítrico reagiu com algum grupo $-\text{OH}$ disponível da celulose na superfície do material FBN produzindo uma ligação éster que possibilitou a ancoragem do grupo cítrico na superfície do material FBM.

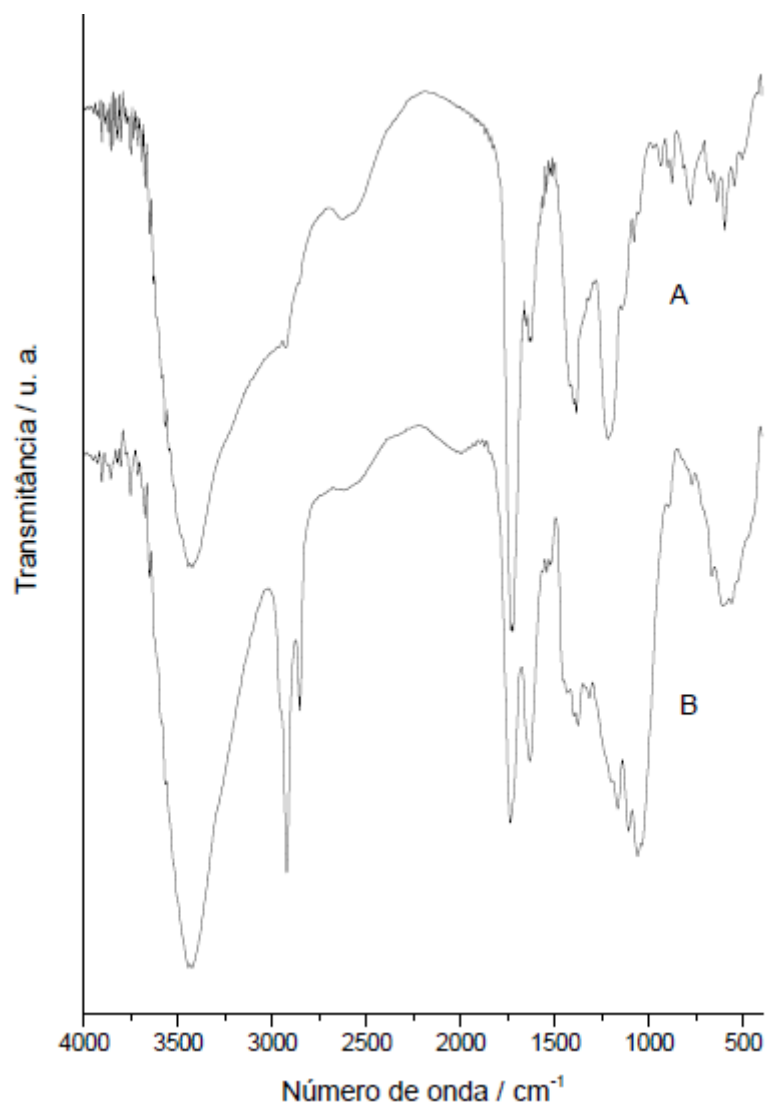


Figura 3 – Espectros de infravermelho do ácido cítrico (A) e da FBM (B).

3.3.4 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção com o bioissorvente FBM foram realizados pelo método da batelada.

As quantidades de íons metálicos dissolvidos nas alíquotas retiradas nestes estudos foram analisadas por ICP.

3.3.4.1 Isotermas de tempo de contato

A Figura 4 mostra as isotermas de tempo de contato do bioissorvente FBM com soluções aquosas de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Os pontos no gráfico representam a média de três isotermas independentes para cada metal e o desvio padrão encontrado nos resultados não foi superior a 2,5%. O tempo utilizado nos experimentos foi de três horas para todas as isotermas de tempo contato com FBM. O comportamento das isotermas de tempo de contato mostra que o equilíbrio dos sistemas foi alcançado rapidamente. O tempo de 20 minutos é suficiente para a saturação do material. Isto sugere que os sítios ativos de adsorção estão facilmente disponibilizados na partícula para interagirem com o metal em solução e que o íon metálico com maior adsorção é o chumbo se considerarmos a massa, pois se observarmos o número de átomos teremos outra ordem sugerida abaixo. A ordem de adsorção mássica dos íons metálicos em solução com o bioissorvente é a seguinte: $\text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Pb}$. Esta ordem coincide com o tamanho do íon hidratado.

Ion	Diâmetro do íon hidratado / nm
Cu^{2+}	0,60
Zn^{2+}	0,60
Cd^{2+}	0,50
Pb^{2+}	0,45

Devido ao comportamento das isotermas de contato do bioissorvente FBM os estudos de adsorção posteriores com este material foram realizados no tempo de duas horas.

Podemos observar que os valores de capacidade máxima de adsorção da FBM quando comparados com os da FBN é muito superior, em média 65% superiores.

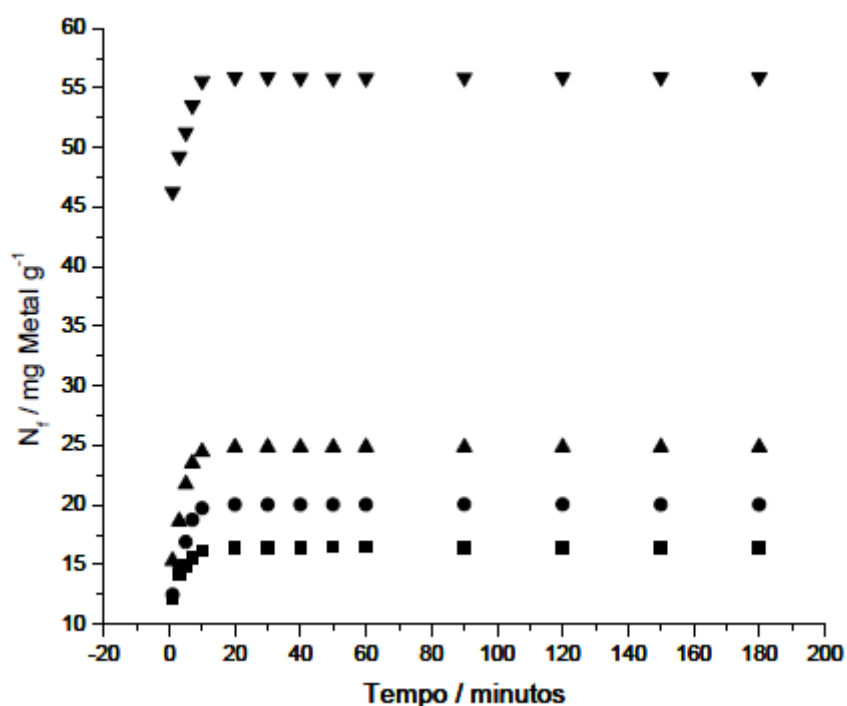


Figura 4 - Isotermas de tempo de contato das soluções aquosas dos íons Cu²⁺(■), Zn²⁺(●), Cd²⁺(▲) e Pb²⁺(▼) na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ com a

3.3.4.2 Influência do pH da solução

As Figuras 5, 6, 7 e 8 mostram a influência da variação do pH da solução do íon metálico no processo de adsorção pelo material FBM.

Devido a natureza dos grupos orgânicos presentes na casca da banana o processo de adsorção deve ocorrer por um processo de troca-iônica entre as espécies em solução e o hidrogênio, presente nos grupos -COOH do ácido

péctico e dos ácidos orgânicos pequenos e do grupo -OH fenólicos da lignina, além dos grupos carboxílicos cítricos ancorados na superfície do material FBM.

A influência da variação do pH da solução dos metais no processo de adsorção pela FBM é muito semelhante para todos os metais estudados, como também em relação a FBN. Observa-se em todas as Figuras um máximo de adsorção ao redor do pH 5,0. O valor da adsorção do metal decresce rapidamente com a diminuição do valor do pH, isto sugere processos de competição entre o próton da solução e o metal dissolvido. Um fato importante a ser considerado neste ponto é que os sítios ativos de sorção do bioissorvente são formados por grupos ácidos orgânicos, os quais apresentam pK_a no intervalo de 3,5 a 5,0⁷. No caso específico da FBM devemos considerar os valores dos pK_a do ácido cítrico que são: $pK_{a1} = 3,13$ e $pK_{a2} = 4,76$ ³.

Em valores de pH superiores a 5,5 começa a surgir um ligeiro decréscimo no valor da adsorção dos metais pela FBM, similar a FBN. Isto pode ser explicado pela hidrólise dos íons metálicos em solução com a formação de espécies como $Cu(OH)^+$, $Zn(OH)^+$, $Cd(OH)^+$, $Pb(OH)^+$, o que promove a redução da capacidade de adsorção, pela diminuição da carga formal do íon metálico. Valores de pH de solução superiores a 6,0 não foram estudados devido a processos de hidrólise dos íons e sua posterior precipitação da solução na forma de hidróxidos hidratados⁸⁻⁹.

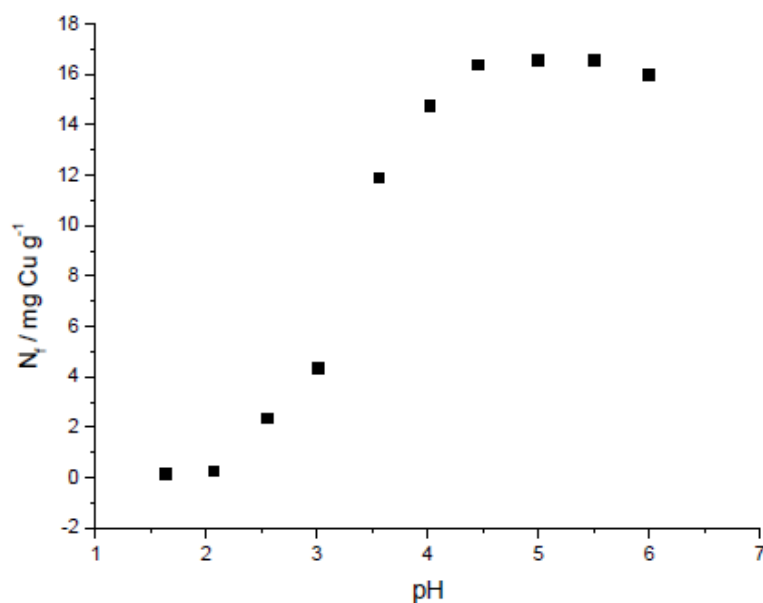


Figura 5 - Comportamento da adsorção dos íons Cu^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

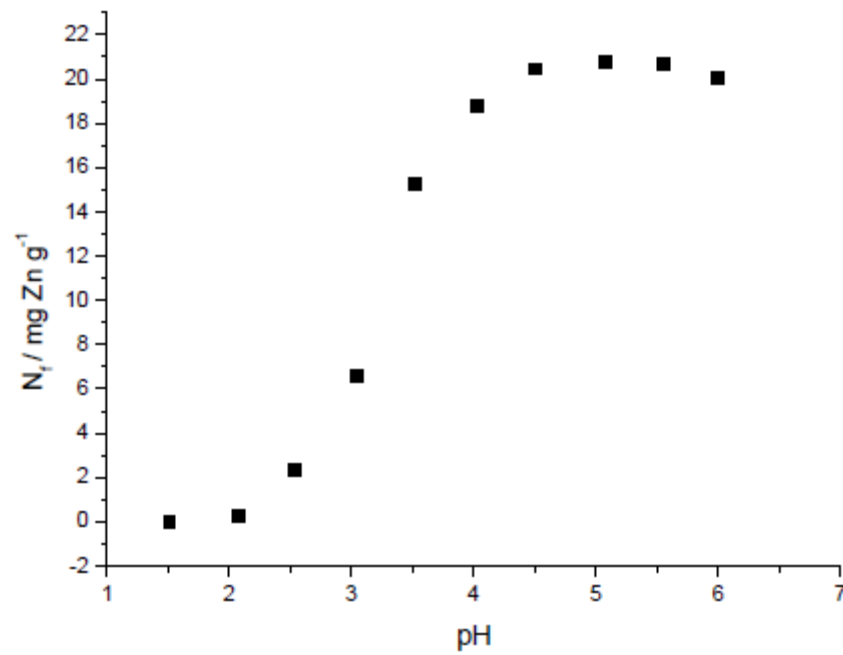


Figura 6 - Comportamento da adsorção dos íons Zn^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl

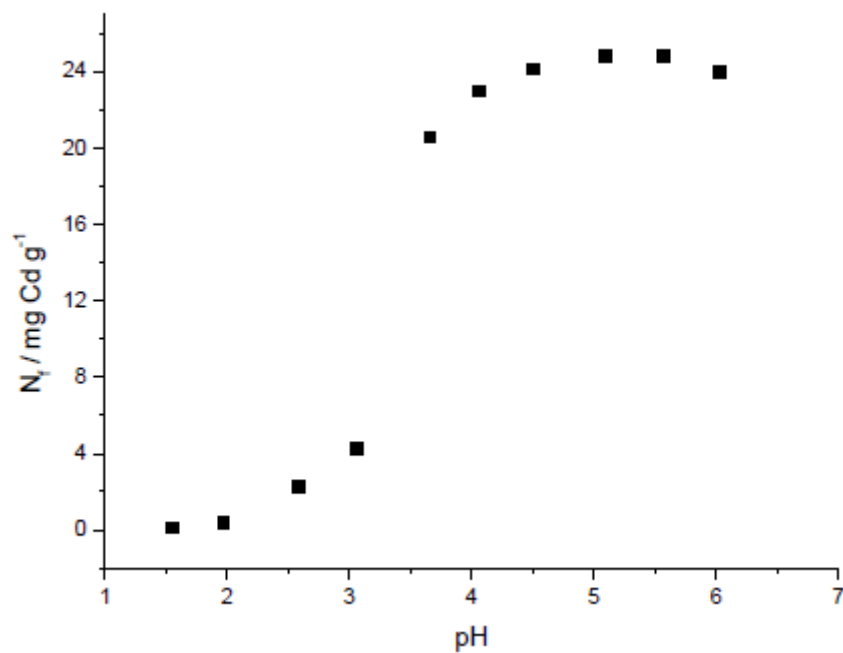


Figura 7 - Comportamento da adsorção dos íons Cd^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

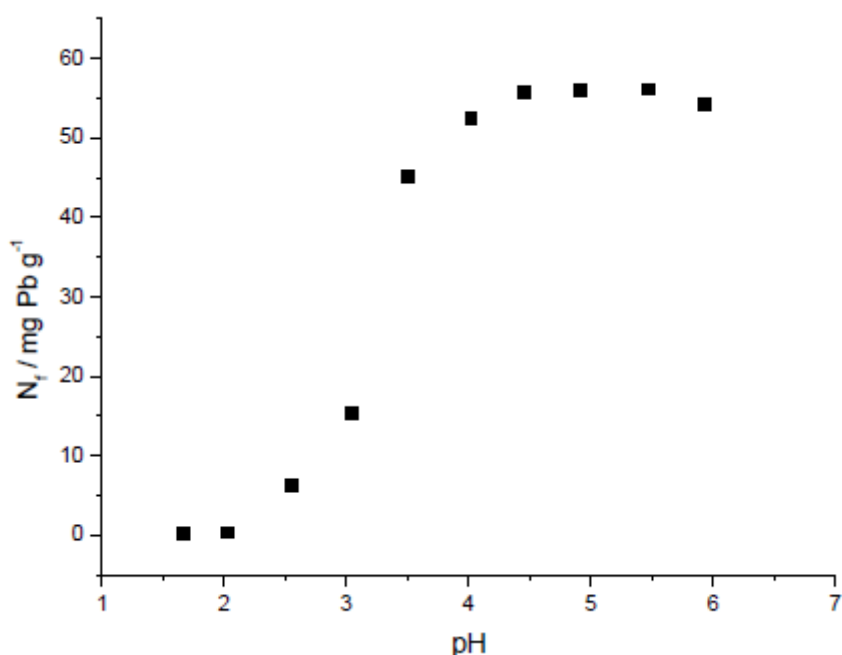


Figura 8 - Comportamento da adsorção dos íons Pb^{2+} com a variação do pH da solução usando a FBM. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o pH foi ajustado com NaOH ou HCl.

3.3.4.3 Isotermas de concentração

A interpretação das isotermas de concentração permite avaliar a capacidade de adsorção e a força com a qual os metais se ligam a determinados adsorventes⁷⁻¹⁰. A adsorção de íons metálicos pelos materiais varia com o pH, a concentração e o tipo do íon metálico¹⁰. Os mecanismos de adsorção podem ser descritos como resultado da formação de complexos entre os grupos funcionais expostos na superfície do material e as espécies químicas presentes na solução¹¹.

As isotermas de concentração para os íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} são mostradas nas Figuras 9, 10, 11 e 12 respectivamente. As concentrações dos íons metálicos utilizadas neste estudo variaram de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustado em 5,0 e com um tempo de contato de duas horas.

O comportamento da adsorção se manteve muito semelhante quando comparado ao da FBN, modificando apenas os valores máximos de adsorção, que no caso da FBM são consideravelmente superiores ($\pm 65\%$).

A realização das isotermas de adsorção dos íons metálicos com a variação de concentração foi um estudo necessário para se determinar a concentração de saturação do biossorvente FBM.

O valor máximo de adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foi de 16,57, 20,78, 24,87 e 56,08 mg do metal g^{-1} , respectivamente obtido na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do metal em solução aquosa ajustada em pH 5,0 e com tempo de contato de duas horas com a FBN. Os valores de N_f , utilizados na construção dos gráficos resultam da média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

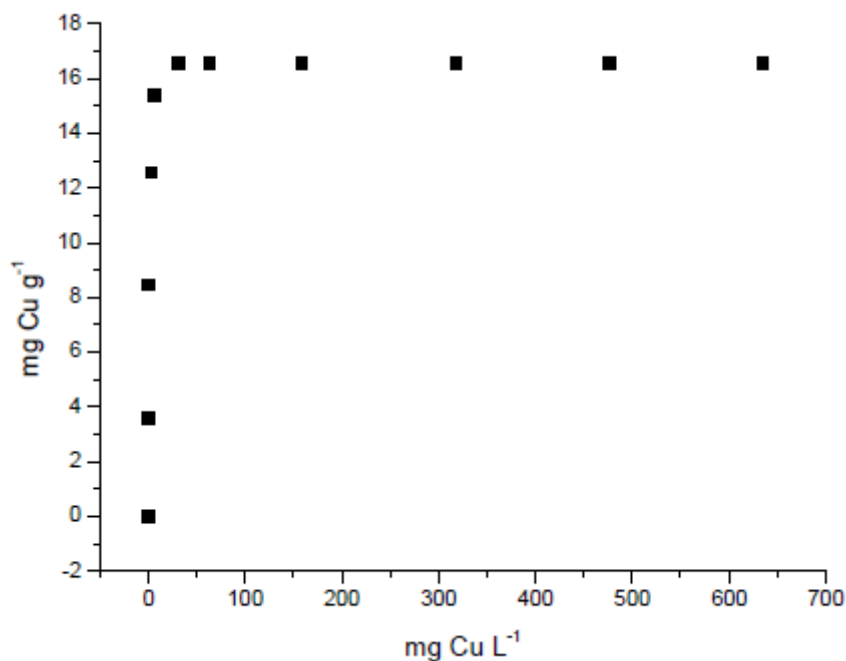


Figura 9 - Isoterma de concentração dos íons Cu^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM

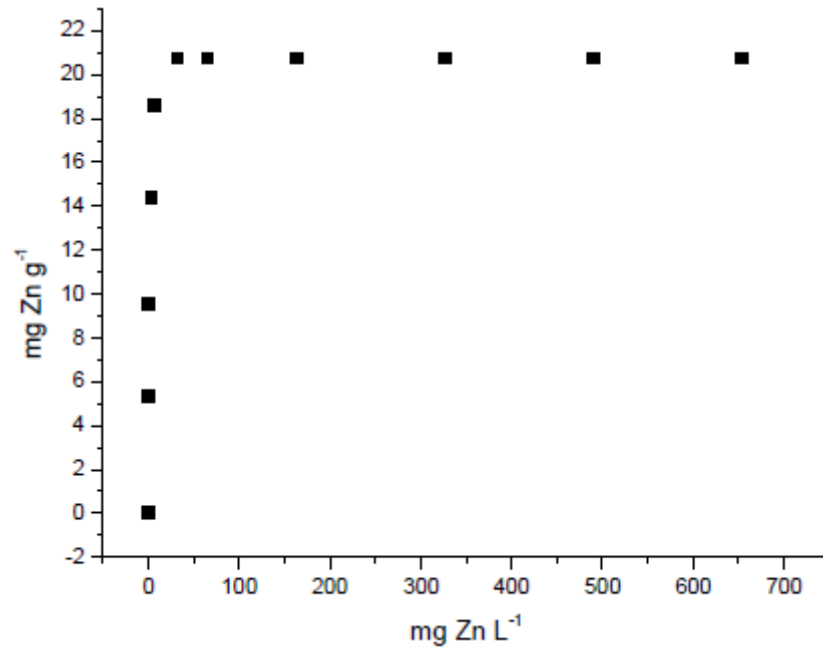


Figura 10 - Isotherma de concentração dos íons Zn^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM

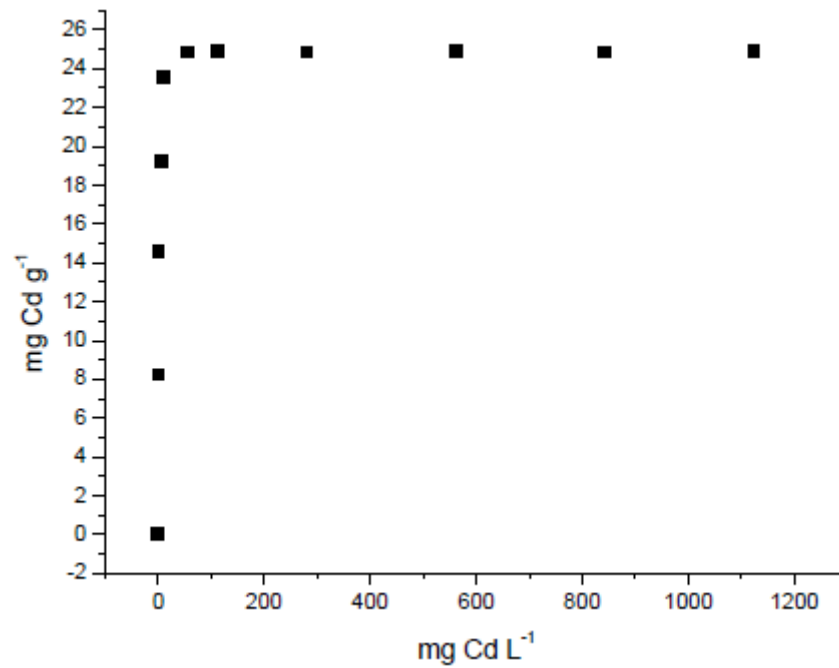


Figura 11 - Isotherma de concentração dos íons Cd^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM.

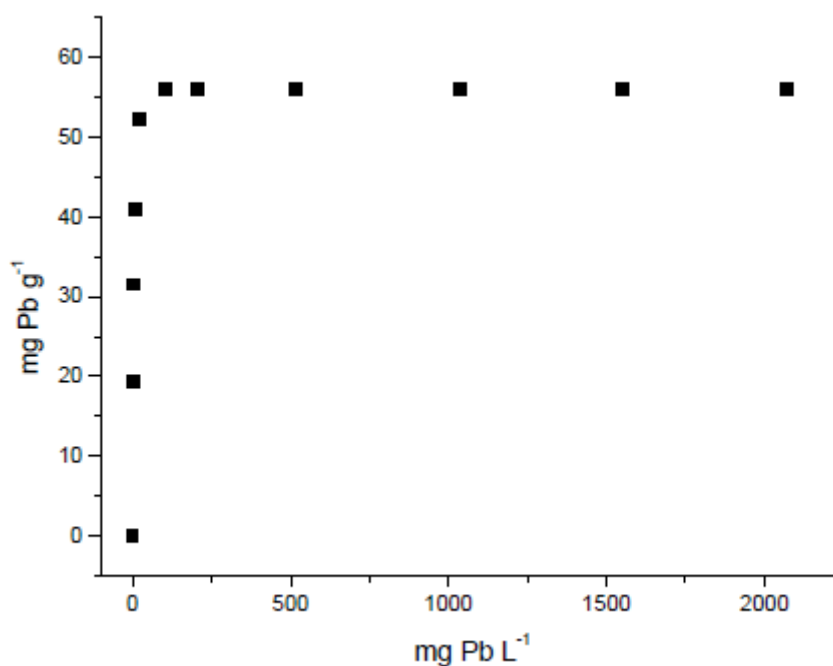


Figura 12 - Isoterma de concentração dos íons Pb^{2+} em solução com pH ajustado a 5,0 e tempo de contato de duas horas com a FBM.

O uso dos modelos de Langmuir e Freundlich nos permite estudar os fenômenos de adsorção. Existem pelo menos duas razões para se utilizar modelos que descrevem a adsorção em materiais. A primeira possibilita a expressão matemática de alguma propriedade do material e, a segunda, permite conhecer melhor a natureza do processo de adsorção¹⁰.

O processo de adsorção dos íons metálicos sobre o material FBM foi estudado em relação aos modelos de Langmuir e de Freundlich. As considerações sobre os modelos não serão novamente apresentadas, pois constam do item II.3.4.3.

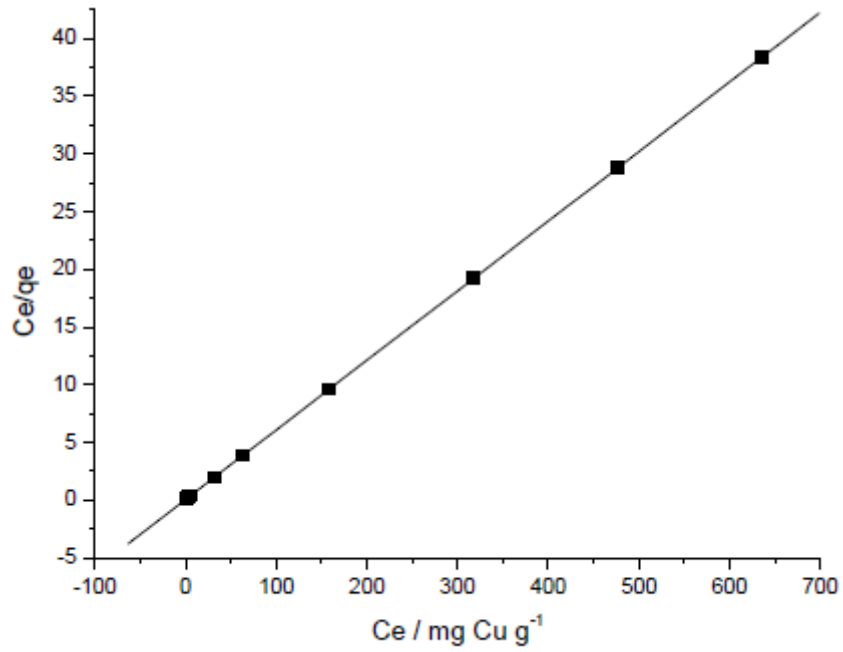


Figura 13 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cu^{2+} pelo biossorvente FBM.

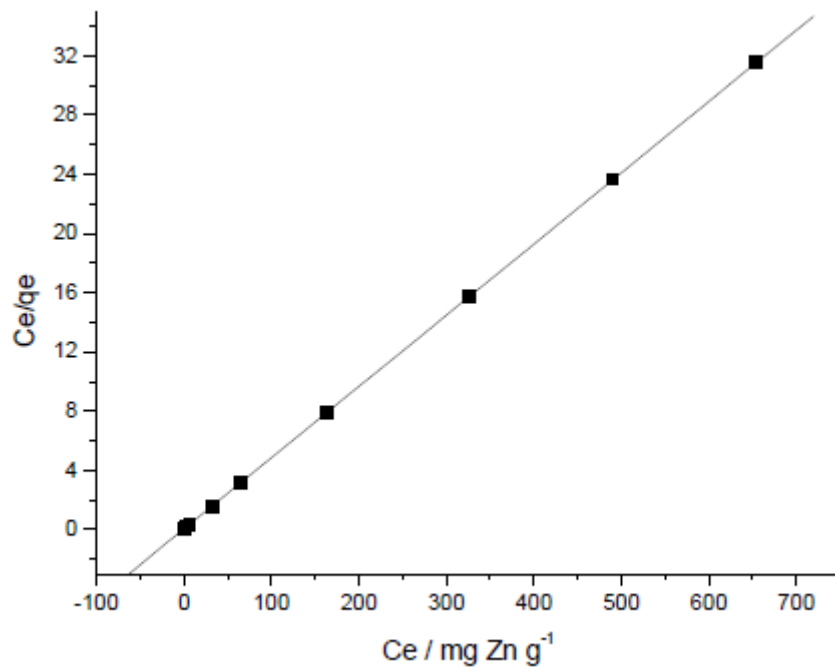


Figura 14 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Zn^{2+} pelo biossorvente FBM.

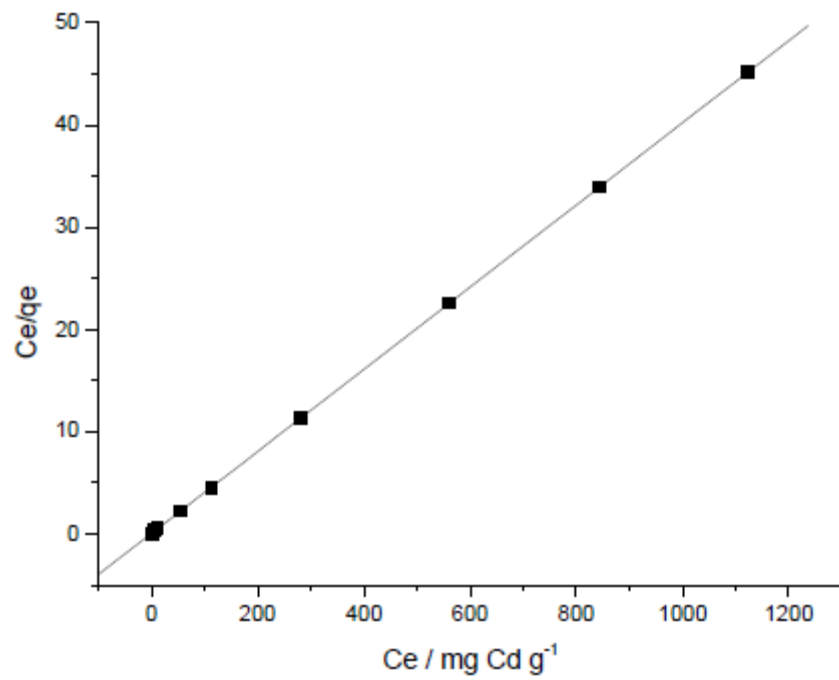


Figura 15 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cd^{2+} pelo biossorvente FBM.

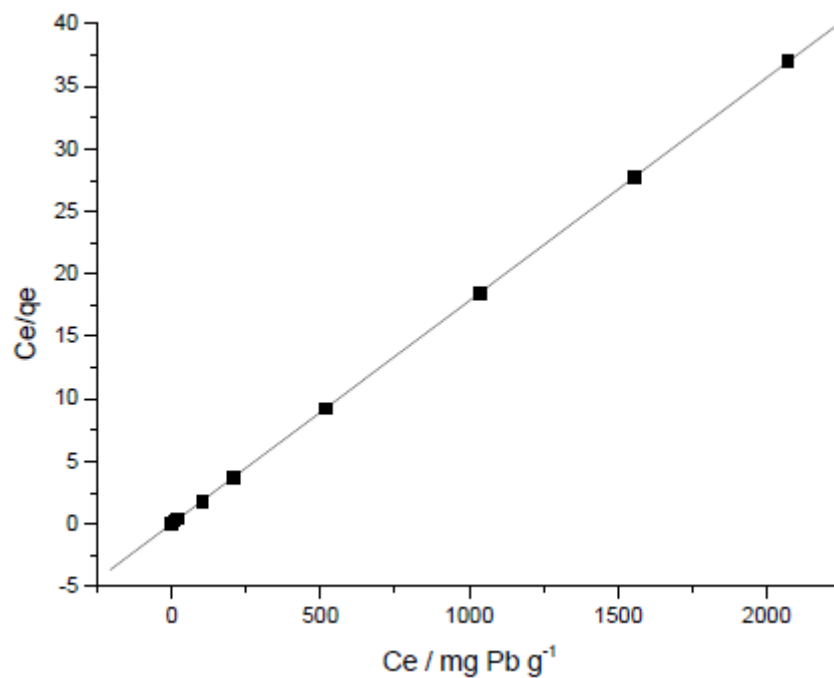


Figura 16 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Pb^{2+} pelo biossorvente FBM.

As Figuras 13,14,15 e 16 mostram as formas lineares das isotermas de concentração dos íons metálicos com FBM utilizando-se o modelo matemático de Langmuir e as Figuras 17, 18, 19 e 20 as formas lineares das isotermas de concentração utilizando-se o modelo matemático de Freundlich.

Os parâmetros obtidos pelo tratamento matemático dos dados experimentais das isotermas de concentração para o material FBM pela utilização dos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 1.

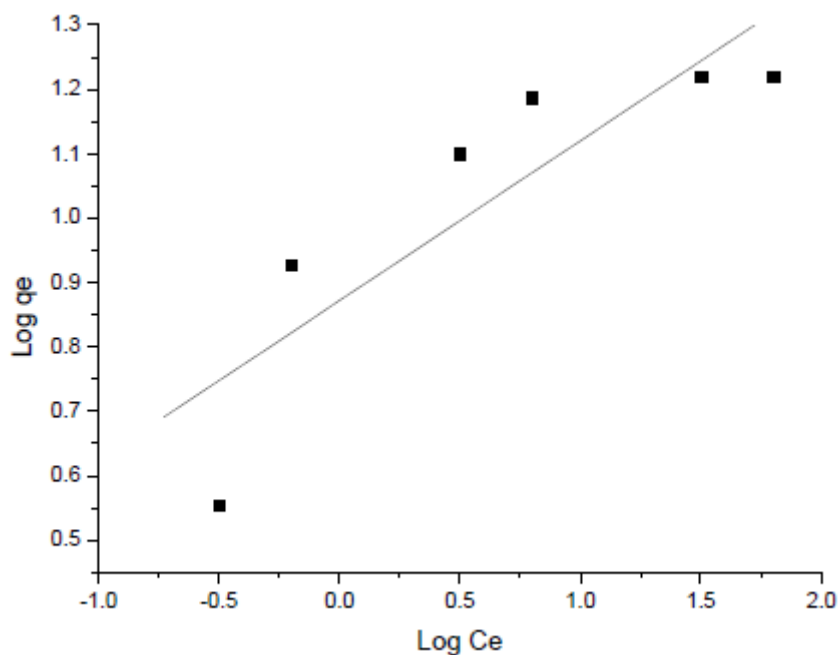


Figura 17 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cu^{2+} pelo biossorvente FBM.

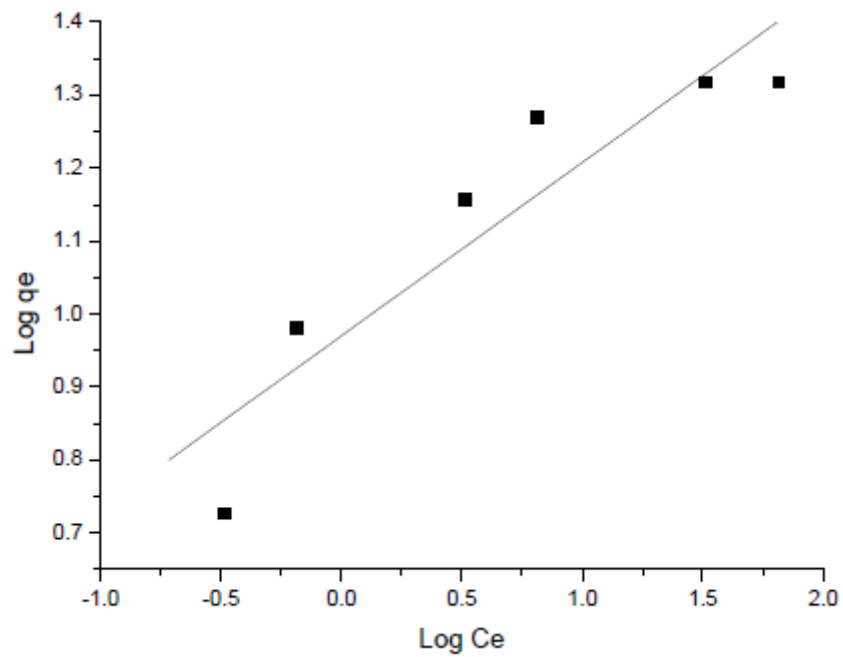


Figura 18 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Zn²⁺ pelo biossorvente FBM

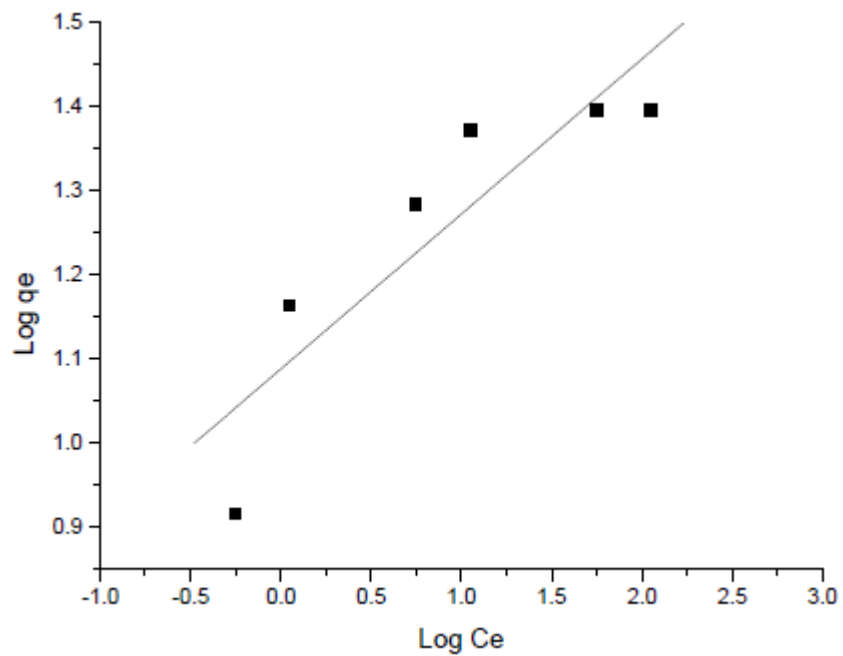


Figura 19 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Cd²⁺ pelo biossorvente FBM

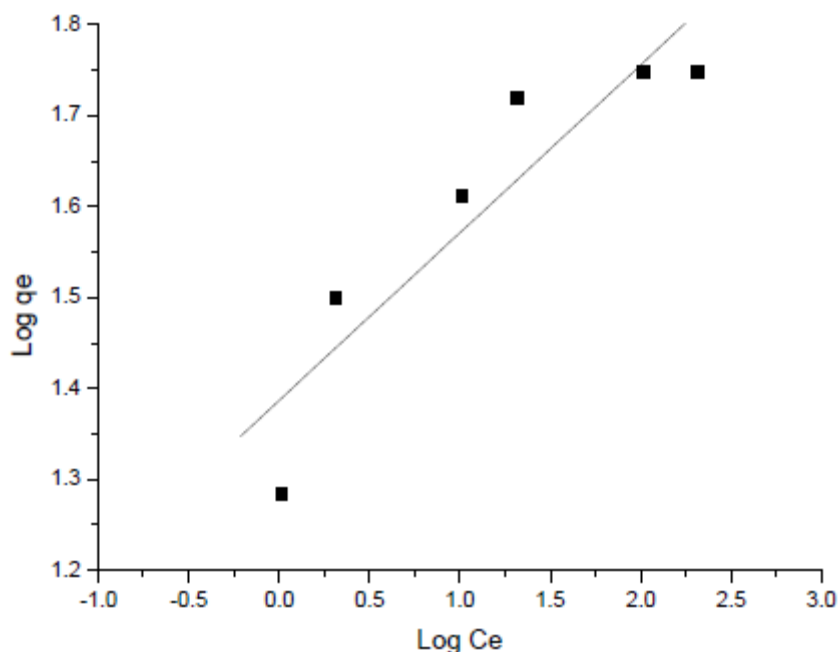


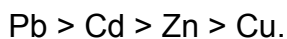
Figura 20 - Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de Pb^{2+} pelo biossorvente FBM

Tabela 1 – Parâmetros obtidos pelo tratamento dos dados experimentais das isotermas de concentração dos íons metálicos com o biossorvente FBM utilizando os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Ions	Langmuir			Freundlich			
	q_m	b	RL / $\times 10^{14}$	R	n	K_f	R
Cu^{2+}	16,5755	0,7098	8,59	0,99996	0,2485	7,4430	0,86772
Zn^{2+}	20,7814	1,4839	9,55	0,99997	0,2375	9,3336	0,92066
Cd^{2+}	24,8756	1,5997	5,99	0,99995	0,1843	12,2594	0,88960
Pb^{2+}	56,0852	1,8304	6,79	0,99998	0,1843	24,3798	0,91339

Pela observação dos dados apresentados na Tabela 1 verificamos que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) se mostram capazes de descrever o comportamento do processo de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa pelo biossorvente FBN adequadamente. Os elevados coeficientes de correlação linear dos dados experimentais no modelo de Langmuir sugerem que o processo de adsorção se ajusta melhor a este modelo matemático.

Ambos os modelos mostram que a ordem de afinidade dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa e a pH ajustado a 5,0 com relação ao bioissorvente FBM é a mesma do material FBN e a seguinte:



Com relação aos dados obtidos, podemos dizer que a farinha da casca da banana natural modificada com ácido cítrico, FBM, produzida com espécies nacionais é um material bastante eficiente e de baixo custo na remoção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções aquosas e muito mais eficiente quando comparado com o bioissorvente FBN.

3.3.4.4 Estimativa da vida útil do bioissorvente FBM

Estudos de reutilização do material FBM foram realizados com todos os íons metálicos deste trabalho.

O material FBM foi colocado em contato com uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} do metal em pH 5,0 por 2 horas. Em seguida o material foi filtrado e disperso em solução de HCl $0,1$ mol L^{-1} . Após, dois minutos o material foi filtrado, lavado exaustivamente com água e seco a 60° C até peso constante. Este material foi novamente utilizado para um novo processo de adsorção. Após 30 vezes de reutilização do material FBM a capacidade de adsorção máxima do material foi analisada e constatou-se que para todos os íons utilizados a sua capacidade manteve-se no mínimo no valor de 99,2% em relação a capacidade de adsorção máxima inicial para o íon metálico em estudo.

O resultado acima sugere que o material FBM pode ser reutilizado várias vezes sem perda significativa da sua capacidade de adsorção para os íons metálicos estudados. Isto pode estar relacionado a estabilidade dos sítios ativos cítricos ligados por ligações tipo ésteres presos na matriz de celulose que compõe a casca da banana natural.

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1)JORDÃO, C. P., et al. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de Latossolo. **Química Nova**. v. 16(6), p. 517-520, 1993.
- 2)PIMENTEL, P. M., et al. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo II em solução. **Cerâmica**. v. 52, p.194-199, 2006.
- 3)RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.11, n. 1, p. 21-26, 2006.
- 4)VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, v.78, p. 133-139, 2001.
- 5)MARSHALL, W. E., et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 263-268, 1999.
- 6)Wikipédia Enciclopédia livre. Ácido Cítrico. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_c%C3%ADtrico>. Acesso em: 10 ago. 2008.
- 7)SODRÉ, F. F., et al. Utilização de modelos físico-químico de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v. 24(3), p. 324-330, 2001.
- 8)MEMON, J.R., et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66 p. 260-265, 2008.
- 9)CRYSTIAN. G. R., ZAIA, D. A. M., ALFAYA, R. V. S., ALFAYA, A. A. S. Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg(II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 383-388, 2009.
- 10)JORDÃO, C. P., et al. Adsorção de íon Cu^{2+} em Latossolo vermelho-amarelo Húmico. **Química Nova**. v. 23(1), p. 5-11, 2000.
- 11)BASILIO, M. S., et al. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na Avaliação da Capacidade de Fixação de Metais por resíduo de mineradora de Ferro. **Química Nova**. v. 28(5), p. 822-828, 2005.

CAPÍTULO IV CONCLUSÕES

Pela análise dos dados apresentados neste trabalho podemos concluir:

A metodologia desenvolvida na preparação da farinha de casca de banana natural, FBN, demonstrou-se adequada para que o bioissorvente mantivesse as suas propriedades de adsorção naturais.

O procedimento desenvolvido para a modificação química do biomaterial FBN com ácido cítrico mostrou-se bastante adequada, uma vez que o desempenho do material FBM em relação aos íons metálicos mostrou-se superior ao do material FBN.

A ordem de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa ajustada a pH 5,0 e com tempo de contato de duas horas sobre os materiais FBN e FBM é a mesma e a seguinte: $Pb \gg Cd > Zn > Cu$.

Com relação à capacidade máxima os valores obtidos para o bioissorvente FBN são muito satisfatórios, pois são superiores aos publicados por ANNADURAI (item 1.2 - ref. 1) quando da utilização da casca da banana das espécies tailandesas. Com relação aos resultados da capacidade máxima de adsorção do material FBM estes foram muito além das nossas expectativas, obtendo-se um aumento de 65% quando comparado com os valores da FBN.

A análise dos dados experimentais da adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa, nos dois materiais, pelos modelos de Langmuir e de Freundlich sugere o processo de adsorção em FBN e FBM é melhor explicado pelo modelo matemático de Langmuir, devido aos altos valores encontrados nas correlações lineares.

E por fim, se estamos interessados no desenvolvimento de adsorventes baratos e eficientes que possam ser potencialmente interessantes para o tratamento de efluentes industriais, ambos os materiais desenvolvidos neste trabalho (FBN e FBM) apresentam um grande potencial tecnológico, pois além dos altos valores de capacidade máxima de adsorção podem ser reutilizados várias vezes, sem perda significativa de desempenho.