

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ADSORÇÃO DE Fe^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} POR FARELO DE PSEUDOCAULE DE
BANANEIRA**

SAMARA HOFMÃ DA SILVA

JOINVILLE

2022

SAMARA HOFMÃ DA SILVA

**ADSORÇÃO DE Fe⁺², Cu⁺² e Zn⁺² POR FARELO DE PSEUDOCAULE DE
BANANEIRA**

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia de Processos, na
Universidade da Região de Joinville.
Orientador: Prof. Dr Ozair Souza

JOINVILLE

2022

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S586a	Silva, Samara Hofmã da Adsorção de Fe^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} por farelo de pseudocaulis de bananeira / Samara Hofmã da Silva; orientador Dr. Ozair Souza. – Joinville: UNIVILLE, 2022. 93 p.: il. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville) 1. Adsorção. 2. Resíduos de cultivos agrícolas - Manejo. 3. Metais pesados. 4. Bananeira. 5. Águas residuais – Purificação. I. Souza, Ozair (orient.). II. Título. CDD 628.168
-------	---

Termo de Aprovação

“Adsorção de Fe^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} por Farelo de Pseudocaule de Bananeira”

por

Samara Hofmã da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ozair Souza
Orientador (UNIVILLE)

Dr. Brayam Luiz Batista Perini
(PMJ, Secretaria de Meio Ambiente de Joinville)

Profª. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Prof. Dr. Ozair Souza
Orientador (UNIVILLE)



Profª. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 21 de outubro de 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais, Geraldo e
Terezinha, e ao meu irmão Durval.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Geraldo e Terezinha, e ao meu irmão Durval, pois sempre têm me apoiado e principalmente por serem meu porto seguro. Ao meu orientador professor Ozair Souza, por ter me acompanhado ao longo deste trabalho, pela oportunidade, compreensão e conhecimento partilhado.

À minhas amigas do grupo de pesquisa Valorização de Resíduos e Biomassa, Mariana e Franciane que me ajudaram no preparo do adsorvente e pela cooperação nos ensaios, e Gabriela Groosl, com quem também dividi muitos desafios, por sua amizade, carinho e cumplicidade durante esta etapa.

À Paula Roberta Perondi Furtado e Aline Scheller, laboratoristas da Univille, pela realização das análises de infravermelho e de ecotoxicidade com *Daphnia magna* necessárias a realização deste trabalho.

Também agradeço à professora Ana Paula Kurek, que prontamente me ajudou obtendo o efluente industrial, tornando possível a conclusão da pesquisa.

Agradeço ainda a Univille e a UNIEDU pela concessão das bolsas de mestrado.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus, sempre presente em minha vida.

RESUMO

Adsorção de Fe^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} por farelo de pseudocaule de bananeira.

A região nordeste de Santa Catarina contribui com a maior produção de banana do estado e, conseqüentemente, gera uma grande quantidade de resíduos dessa cultura, sendo a maior parte o pseudocaule de bananeira (três quartos). Resíduos agroindustriais, como o pseudocaule de bananeira, podem ser usados na remoção de metais pesados de águas residuais. Os metais pesados ocorrem na natureza, porém, também podem advir de fontes antrópicas como as indústrias de galvanoplastias uma das principais fontes destes elementos e que têm encontrado dificuldades na sua remoção usando métodos convencionais disponíveis devido sua capacidade de bioacumulação no ambiente. Por tanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade de adsorvente obtido a partir do pseudocaule de bananeira para adsorção de metais pesados de efluente galvânico. O pseudocaule de bananeira, desidratado e moído, foi usado nos ensaios de adsorção com solução sintética (Etapa I) e com efluente industrial (Etapa II). Nos ensaios da Etapa I, utilizou-se os íons metálicos Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} separados, sem misturá-los, para as condições operacionais que obtiveram os melhores resultados na literatura (100 min^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 g/L de adsorvente), e foi verificada a maior remoção destes íons para valores de pH em torno de 5,0. Nos ensaios individuais para determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo, verificou-se que a remoção dos metais ocorreu com mais intensidade entre 10 e 12 horas e o tempo de adsorção mais adequado para todos foi considerado em 12 horas, no que se obteve capacidades de adsorção de zinco, cobre e ferro de $4,14 \pm 0,37 \text{ mg/g}$, $2,24 \pm 0,1 \text{ mg/g}$ e $3,49 \pm 0,53 \text{ mg/g}$, respectivamente. Após os ensaios prévios, testou-se concentrações variadas de pseudocaule na adsorção dos metais (2, 6, 10, 25 e 50 g/L), tendo sido encontrada a dosagem ideal de adsorvente em 10 g de adsorvente por litro de solução unimetálica. Foram construídas as isotermas de adsorção para cada um dos metais, que foram ajustados para os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. O modelo que melhor descreveu o processo de adsorção foi o modelo de Langmuir que apresentou coeficientes de determinação de 0,9979, 0,9848 e 0,9957 para zinco, cobre e ferro. As capacidades máximas de adsorção calculadas por este modelo foram de $8,78 \text{ mg/g}$ para Zn^{2+} , $9,1 \text{ mg/g}$ para Cu^{2+} e $8,40 \text{ mg/g}$ para Fe^{2+} . Com os resultados obtidos na primeira etapa (I), foi realizado o ensaio de adsorção com efluente industrial de uma indústria de galvânica de Araquari (SC) (Etapa II) contendo cobre e outros metais. Os resultados mostraram eficiências de remoção dos metais pesados cobre (57,9%), zinco (25,4%) e ferro (32,9%). Contudo, após o tratamento, não foi possível atender para o cobre a concentração máxima estabelecida pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para o lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores. As análises de caracterização do resíduo (pseudocaule de bananeira após ensaio de adsorção com efluente industrial) conforme ABNT NBR 10.004/2004 indicaram que o mesmo deve ser destinado como resíduo Classe I. O adsorvente, foi também analisado via espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), antes e após o ensaio com o efluente industrial, a fim de verificar a contribuição das suas propriedades superficiais no processo de adsorção dos metais. As análises de FTIR sugeriram interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes no adsorvente, especialmente os grupos hidroxila e carbonila.

Palavras-chave: adsorção, metais pesados, pseudocaule de bananeira, efluente industrial, resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

Adsorption of Fe^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by banana pseudostem bran.

The northeast region of Santa Catarina contributes with the largest banana production in the state and, consequently, generates a large amount of waste from this culture, most of which is the banana pseudostem (three quarters). Agro-industrial residues, such as banana pseudostem, can be used to remove heavy metals from wastewater. Heavy metals occur in nature, however, they can also come from anthropic sources such as the electroplating industries, one of the main sources of these elements, which have encountered difficulties in their removal using conventional methods available due to their ability to bioaccumulate in the environment. Therefore, the objective of this work was to evaluate the potential of adsorbent obtained from banana pseudostem for adsorption of heavy metals from galvanic effluent. The banana pseudostem, dehydrated and ground, was used in the adsorption tests with synthetic solution (Stage I) and with industrial effluent (Stage II). In the tests of Step I, the metallic ions Zn^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} were used separately, without mixing them, for the operational conditions that obtained the best results in the literature (100 min^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 g/L of adsorbent), and the highest removal of these ions was verified for pH values around 5.0. In the individual tests to determine the most appropriate contact time for the process, it was found that the removal of metals occurred with more intensity between 10 and 12 hours and the most appropriate adsorption time for all was considered at 12 hours, in which removal efficiencies were obtained. zinc, copper and iron of $4,14 \pm 0,37 \text{ mg/g}$, $2,24 \pm 0,1 \text{ mg/g}$ and $3,49 \pm 0,53 \text{ mg/g}$, respectively. After the previous tests, different concentrations of pseudostem were tested in the adsorption of metals (2, 6, 10, 25 and 50 g/L), and the ideal dosage of adsorbent was found in 10 g of adsorbent per liter of unimetallic solution. Adsorption isotherms were constructed for each of the metals, which were adjusted to the mathematical models of Langmuir and Freundlich. The model that best described the adsorption process was the Langmuir model, which presented coefficients of determination of 0,9979, 0,9848 and 0,9957 for zinc, copper and iron. The maximum adsorption capacities calculated by this model were $8,78 \text{ mg/g}$ for Zn^{2+} , $9,1 \text{ mg/g}$ for Cu^{2+} and $8,4 \text{ mg/g}$ for Fe^{2+} . With the results obtained in the first stage (I), the adsorption test was carried out with industrial effluent from a galvanic industry in Araquari (SC) (Stage II) containing copper and other metals. The results showed efficiencies of removal of heavy metals copper (57,9%), zinc (25,4%) and iron (32,9%). However, after the treatment, it was not possible to meet the maximum concentration for copper established by CONAMA Resolution n^o 430/2011 for the release of effluents into receiving water bodies. The characterization analyzes of the residue (banana pseudostem after adsorption test with industrial effluent) according to ABNT NBR 10.004/2004 indicated that it should be destined as Class I residue. The adsorbent was also analyzed via spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR), before and after the test with industrial effluent, in order to verify the contribution of its surface properties in the process of adsorption of metals. FTIR analyzes suggested interaction between metallic ions and the functional groups present in the adsorbent, especially the hydroxyl and carbonyl groups.

Key-words: adsorption, heavy metals, banana pseudostem, industrial effluent, agro-industrial residues.

RESUMEN

Adsorción de Fe^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} por salvado de pseudotallo de plátano.

La región nororiental de Santa Catarina contribuye a la mayor producción de plátano del estado y, en consecuencia, genera una gran cantidad de residuos de este cultivo, la mayoría de los cuales son pseudotallos de plátano (tres cuartas partes). Los residuos agroindustriales, como el pseudotallo del plátano, se pueden utilizar para eliminar los metales pesados de las aguas residuales. Los metales pesados se encuentran en la naturaleza, sin embargo, también pueden provenir de fuentes antrópicas como las industrias de galvanoplastia, una de las principales fuentes de estos elementos y que han encontrado dificultades en su remoción utilizando los métodos convencionales disponibles debido a su capacidad de bioacumularse en el medio ambiente. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial del adsorbente obtenido del pseudotallo de plátano para la adsorción de metales pesados de efluentes galvánicos. El pseudotallo de plátano, deshidratado y molido, se utilizó en las pruebas de adsorción con solución sintética (Paso I) y con efluente industrial (Paso II). En las pruebas del Paso I se utilizaron los iones metálicos Zn^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} por separado, sin mezclarlos, para las condiciones de operación que mejores resultados obtuvieron en la literatura (100 min^{-1} , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 g/L de adsorbente), y la mayor remoción de estos iones se verificó para valores de pH alrededor de 5.0. En las pruebas individuales para determinar el tiempo de contacto más adecuado para el proceso, se verificó que la remoción de metales se presentaba con mayor intensidad entre las 10 y 12 horas y se consideró el tiempo de adsorción más adecuado para todos en 12 horas, en lo que respecta a los resultados obtenidos. Capacidades de adsorción de zinc, cobre y hierro de $4,14 \pm 0,37 \text{ mg/g}$, $2,24 \pm 0,1 \text{ mg/g}$ y $3,49 \pm 0,53 \text{ mg/g}$, respectivamente. Luego de las pruebas anteriores, se probaron diferentes concentraciones de pseudotallo en la adsorción de metales (2, 6, 10, 25 y 50 g/L), encontrando la dosificación ideal de adsorbente en 10 g de adsorbente por litro de solución unimetálica. Se construyeron isotermas de adsorción para cada uno de los metales, las cuales se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich. El modelo que mejor describió el proceso de adsorción fue el modelo de Langmuir, el cual presentó coeficientes de determinación de 0.9979, 0.9848 y 0.9957 para zinc, cobre y hierro. Las capacidades máximas de adsorción calculadas por este modelo fueron $8,78 \text{ mg/g}$ para Zn^{2+} , $9,1 \text{ mg/g}$ para Cu^{2+} y $8,40 \text{ mg/g}$ para Fe^{2+} . Con los resultados obtenidos en la primera etapa (I), se realizó una prueba de adsorción con efluentes industriales de una industria galvánica en Araquari (SC) (Paso II) que contienen cobre y otros metales. Los resultados mostraron eficiencias en la remoción de metales pesados cobre (57,9%), zinc (25,4%) y hierro (32,9%). Sin embargo, luego del tratamiento, no fue posible cumplir con la concentración máxima de cobre establecida por la Resolución CONAMA N° 430/2011 para la descarga de efluentes a cuerpos de agua receptores. Los análisis de caracterización del residuo (pseudotallo de plátano después de la prueba de adsorción con efluente industrial) según la ABNT NBR 10.004/2004 indicaron que debe ser destinado como residuo Clase I. El adsorbente también fue analizado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), antes y después de la prueba con el efluente industrial, con el fin de verificar la contribución de sus propiedades superficiales en el proceso de adsorción del metal. Los análisis FTIR sugirieron una interacción entre los iones metálicos y los grupos funcionales presentes en el adsorbente, especialmente los grupos hidroxilo y carbonilo.

Palabras llave: adsorción, metales pesados, pseudotallo de plátano, efluente industrial, residuos agroindustriales.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- b – constante de Langmuir de adsorção (L/mg)
- C_0 – concentração inicial do íon no meio reacional (mg/L)
- C_e – concentração de equilíbrio, obtida como concentração residual de metal no fim de cada ensaio (mg/L)
- C_f – concentração do íon no meio no tempo final de reação (mg/L)
- DRX - Difração de raios-X
- EDTA - ácido etilenodiamino tetra-acético
- FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- K_f - constante de Freundlich (mg/g (L/mg)^{1/n})
- m – concentração de adsorvente (em massa seca) no meio reacional (g/L)
- MEV - microscopia eletrônica de varredura
- Q - capacidade de adsorção
- q_e – quantidade de íons metálicos bioadsorvidos (mg/g)
- q_{max} – quantidade máxima de íons metálicos bioadsorvidos por grama de biomassa para formar uma monocamada completa (mg/g)
- R - Eficiência de adsorção (%)
- t_0 - Tempo inicial
- t_f - Tempo final
- TGA - Análise termogravimétrica
- V – volume da mistura reacional (L)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Oliveira, 2013 apud Calvete, 2011).....	29
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.....	31
Figura 3 – Isotermas de adsorção.....	32
Figura 4 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.....	35
Figura 5 – Molécula representativa da unidade de celulose - Celubiose.....	36
Figura 6 – Elementos constituintes da lignina: (a) álcool sinapílico, (b) álcool conífero e (c) álcool p-cumarílico.....	37
Figura 7 – Fluxograma das principais etapas envolvidas para o desenvolvimento do trabalho.....	40
Figura 8 – Fluxograma do processo galvânico empregado pela indústria.....	45
Figura 9 – Aspecto do efluente industrial antes (a) e após (b) o ensaio de adsorção com farelo de pseudocaule de bananeira.....	51
Figura 10 – Influência da variação de pH nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (---▲---), usando pseudocaule de banana como adsorvente. Os ensaios foram realizados com três repetições sob agitação a 100 rpm, 30°C, 12 horas de contato, com concentração de adsorvente de 6 g L ⁻¹ e concentração metálica em torno de 50 mg L ⁻¹	54
Figura 11 – Variação da concentração iônica (C) de íons Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (---▲---), em função do tempo de adsorção e respectivas eficiências de adsorção (%R) (Cu^{2+} (—■—), Zn^{2+} (—◆—) e Fe^{2+} (—▲—)).....	56
Figura 12 – Capacidade de adsorção (Q) e Eficiência de remoção (R) de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} , nos Ensaio I-2A, I-2B e I-2C no tempo de equilíbrio (12 h).....	57
Figura 13 – Influência da variação da concentração de adsorvente nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (---▲---), usando pseudocaule de bananeira como adsorvente. Os ensaios foram realizados com três repetições sob agitação a 100 rpm, 30°C, 12 horas de contato, com concentração metálica de cada metal em torno de 50 mg L ⁻¹	60
Figura 14 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (---▲---) em pseudocaule de banana. Concentração de equilíbrio (C_e) versus Capacidade de adsorção de equilíbrio (q_e). Os ensaios foram realizados com três	

repetições sob agitação a 100 rpm, 30°C, com concentração metálica variando de 10 a 300 mg L ⁻¹ , 12 horas de contato e com concentração de 10 g L ⁻¹ de adsorvente por volume de solução metálica.....	62
Figura 15 – Isotermas de Langmuir linearizadas para adsorção de íons Cu ²⁺ (- • - ■ - • -), Zn ²⁺ (••••◆••••) e Fe ²⁺ (---▲---) (Ensaio I-4).....	64
Figura 16 – Isotermas de Freundlich linearizadas para adsorção de íons Cu ²⁺ (- • - ■ - • -), Zn ²⁺ (••••◆••••) e Fe ²⁺ (---▲---) (Ensaio I-4).....	65
Figura 17 – Espectro de infravermelho do farelo de pseudocaule de bananeira antes (—) e após (—) o ensaio de adsorção com efluente industrial.....	72

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (V.M.P.) para lançamento de efluentes, preconizados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Conselho Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina (CONSEMA).....	19
Tabela 2 – Ensaio de adsorção com soluções iônicas sintéticas (Ensaio I) e com efluente industrial (Ensaio II).....	42
Tabela 3 – Comparação dos parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich para a adsorção de cobre, zinco e ferro por pseudocaule de bananeira.	65
Tabela 4 – Comparação da eficiência de remoção da concentração (R) e capacidade de adsorção (q) dos íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Fe^{+2} com alguns resíduos agrícolas registrados na literatura.....	67
Tabela 5 – Caracterização do efluente industrial antes e após os ensaios de adsorção.....	69
Tabela 6 – Concentração de metais do lixiviado do adsorvente após o ensaio de adsorção com efluente industrial.	73
Tabela 7 – Concentração de metais do lixiviado do adsorvente após o ensaio de adsorção com efluente industrial.....	74
Tabela 8 – Testes de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	75
Quadro 1 – Metais, usos e matérias primas empregadas no revestimento de peças..	25
Quadro 2 – Vantagens e desvantagens das técnicas aplicadas para remoção de metais pesados.....	27
Quadro 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	29

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS.....	17
2.1.	Objetivo geral	17
2.2.	Objetivos específicos	17
3.	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1.	Contaminação de águas naturais por efluentes industriais contendo metais pesados.....	18
3.1.1.	Cobre	19
3.1.2.	Zinco	21
3.1.3.	Ferro.....	22
3.2.	A indústria de galvanoplastia como fonte de poluição por metais pesados.....	23
3.3.	Efluentes líquidos gerados nas indústrias de galvanoplastia	25
3.4.	Métodos de tratamento para remoção de metais	26
3.5.	Adsorção.....	28
3.1.1.	Equilíbrio de adsorção.....	30
3.5.1.1.	Isoterma de Langmuir	32
3.5.1.2.	Isoterma de Freundlich.....	33
3.6.	Adsorventes.....	34
3.7.	Resíduos agrícolas como adsorventes.....	35
3.8.	Resíduos da bananicultura.....	38
3.9.	Composição química do pseudocaule de bananeira.....	39
4.	METODOLOGIA	40
4.1.	Ensaio de adsorção	41
4.2.	Preparo do adsorvente	45
4.3.	Preparo das soluções de Cu^{+2}, Zn^{+2} e Fe^{+2}	46
4.4.	Ensaio para estabelecimento do pH mais apropriado para o processo de adsorção	46
4.5.	Ensaio cinético: determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo de adsorção.....	47
4.6.	Ensaio com diferentes concentrações iniciais de adsorvente.....	47

4.7. Cálculo da capacidade e eficiência de adsorção	47
4.8. Ensaios de isotermas de adsorção	48
4.9. Métodos analíticos	48
4.10. Ensaios de adsorção com efluente de indústria galvânica: estudo de caso.....	49
4.10.1. Caracterização do efluente industrial.....	50
4.10.2. Ensaio de adsorção com efluente industrial.....	51
4.11. Caracterização do adsorvente após ensaios de adsorção.....	51
4.11.1 Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	51
4.12. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.13. Análises estatísticas	53
5. RESULTADOS	54
5.1. Avaliação do pH mais apropriado para o processo.....	54
5.2. Determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo.....	56
5.3. Efeito da concentração de adsorventes.....	59
5.4. Isotermas de adsorção.....	62
5.5. Ensaios com efluente industrial.....	69
5.6. Análise da dos grupos químicos presentes na superfície do adsorvente.....	71
5.7. Classificação ambiental do resíduo após ensaios de adsorção.....	73
5.7.1. Extratos lixiviado e solubilizado.....	73
5.7.2. Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	75
6. CONCLUSÕES.....	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados em águas naturais superficiais e subterrâneas, pode ocasionar impactos adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Diferentes tipos de íons metálicos podem compor diferentes tipos de resíduos e rejeitos industriais. Nesses últimos anos, os efluentes dos processos de acabamento de peças metálicas, têm tido grande atenção de empresas e de órgãos governamentais de controle da poluição de recursos hídricos. Quando não são corretamente tratados, metais pesados como cobre, cromo, níquel, ferro, cádmio, chumbo e zinco podem ser facilmente encontrados após tratamento de efluentes galvânicos.

Existem diversas técnicas disponíveis para remoção de metais pesados de águas residuais, como precipitação química, osmose reversa, eletrocoagulação, ultrafiltração, extração por solvente e adsorção. De acordo com Bagali (2019), a adsorção é uma das operações unitárias mais empregadas por representar um processo de fácil operação e possibilitar o uso de matérias-primas de baixo custo quando comparada aos demais métodos de tratamento.

O emprego de resíduos agrícolas como cascas, sementes, folhas e bagaços, como adsorventes têm sido investigados por vários pesquisadores (ALI; SAEED, 2015; KHOO et. al, 2018; LEE & CHOI, 2018; HEGAZY et al., 2021) devido sua capacidade de sequestrar íons metálicos de soluções aquosas com alta eficiência. Contudo, conforme ressaltado por Oliveira (2016), esses adsorventes, com ou sem metais sequestrados, também são fontes de contaminação ambiental quando não devidamente destinados ou tratados.

A região de Joinville, área do presente estudo, é considerada um polo industrial, com muitas empresas do segmento metal-mecânico e polímeros, sobretudo no município de Joinville que, segundo SEBRAE (2019), apresentava 449 empresas de micro e pequeno porte do segmento já no ano de 2016; muitas delas com o emprego do tratamento de superfície de peças por deposição metálica em instalações galvânicas.

A vazão de efluentes das seções de galvanização desses tipos de empresas é bastante variável, a depender do tamanho, podendo ser gerados de 8 até 1.500 m³ de efluente por dia. A Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente

(CONAMA) de 2011 do Ministério do Meio Ambiente e a Resolução 181 de 2021 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), estabelecem as diretrizes para os padrões de lançamento desses efluentes em corpos hídricos receptores no Estado de Santa Catarina.

Na busca de explorar os recursos naturais disponíveis na região e encontrar uma alternativa tecnicamente viável e economicamente atrativa para o tratamento de efluentes galvânicos, o atual estudo identificou o pseudocaule de bananeira como uma potencial biomassa para uso como adsorvente de metais pesados como o Fe^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} . Segundo Legodi (2019), esse resíduo agrícola possui diferentes grupos funcionais disponíveis na superfície, que podem favorecer o processo de adsorção de diferentes compostos.

Conforme a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI, em seu relatório técnico (EPAGRI/CEPA, 2019), em 2017 o Estado produziu 732,2 mil toneladas de bananas, sendo 85% da espécie *Musa Cavendish*, principalmente as variedades nanica e nanicão, e 15% do grupo Prata (variedades prata e prata-anã, entre outras). A principal mesorregião catarinense produtora de bananas é o Norte Catarinense, que foi responsável por 50,48% da produção, com mais de 369,6 mil toneladas em 12.544 hectares de área colhida. De acordo com a APEC (2019), nessa safra, a microrregião de Joinville produziu cerca de 349,7 mil toneladas da fruta.

De acordo com Souza et al. (2010), para cada tonelada de bananas nanica colhidas são gerados em torno de quatro toneladas de resíduos agrícolas, sendo o pseudocaule correspondente a três quartos de toda essa biomassa úmida residual. Portanto, é possível estimar para a safra de 2017/2018, a geração de, aproximadamente, 2,2 milhões de toneladas de massa úmida de pseudocaule de bananeira na mesorregião Norte Catarinense e 1,1 milhão de toneladas apenas para a microrregião de Joinville.

A utilização de resíduos agroindustriais como adsorvente, inclusive o pseudocaule de bananeira, tem sido estudada por alguns autores (BAGALI et al., 2017; SAXENA et al., 2017; LI et al., 2016; CASQUEIRA, 2016; NOELINE *et al.*, 2005), principalmente, para a remoção de íons cromo, chumbo, níquel e cobre. Contudo, muito pouco tem sido investigado sobre o uso desse tipo de adsorvente no tratamento de efluente industrial, especificamente de indústria galvânica.

Diante desse contexto, este trabalho teve como principal objetivo avaliar a potencialidade do uso do pseudocaule de bananeira para a remoção de outros metais pesados, como Fe^{+2} e Zn^{+2} , e também o Cu^{+2} por ser este comumente encontrado em efluentes de indústrias galvanicas que realizam tratamento superficial de peças metálicas e/ou poliméricas.

Foram avaliadas as capacidades e eficiência de adsorção da biomassa desidratada em diferentes condições operacionais (pH, tempo de adsorção e concentração de adsorvente), empregando soluções sintéticas contendo, isoladamente, cada um dos íons ferro, zinco e cobre. A condição operacional de maior capacidade e eficiência de adsorção foi aplicada em estudo de caso utilizando efluente de uma empresa galvanica da região de Joinville.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a potencialidade do uso do farelo do pseudocaule de bananeira na adsorção de íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} .

2.2. Objetivos específicos

- Determinar a capacidade e eficiência de adsorção de íons de Cu^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} por farelo de pseudocaule de bananeira em sistemas uni e multimetálico.
- Realizar experimento visando estabelecer o pH, concentração de adsorvente e tempo de adsorção mais apropriados para o processo.
- Construir as isotermas de adsorção e avaliar o ajuste dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.
- Caracterizar efluente de empresa galvânica da região e avaliar a eficiência de adsorção de íons metálicos pelo farelo de pseudocaule de bananeira.
- Avaliar e comparar a superfície do adsorvente antes e após o processo de adsorção, através da técnica de FTIR.
- Caracterizar o adsorvente após processo de adsorção em efluente industrial e indicar a sua destinação final ambientalmente mais adequada.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Contaminação de águas naturais por efluentes industriais contendo metais pesados

A contaminação da água por metais pesados é um problema ambiental global, que ocorre como consequência da rápida industrialização (KARTHIK; MEENAKSHI, 2015; AHMARUZZAMAN, 2011; KHAN; BADSHAH; AIROLDI, 2011; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008) e crescimento populacional desordenado em áreas urbanas (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

Os metais pesados são os poluentes mais comumente encontrados no meio ambiente e de difícil tratamento (KHAN; BADSHAH; AIROLDI, 2011). As fontes de metais pesados são divididas em naturais e antrópicas. Por meio de fontes naturais, eles ocorrem naturalmente na crosta terrestre através de processos de erosão de rochas e sedimentação. O transporte de sedimentos pelos rios é apontado como uma das questões críticas pelo seu papel no aumento de nutrientes e vários contaminantes, incluindo os metais pesados (GOVIND & MADHURI, 2014 *apud* MOHAMMADI et al., 2019). Por outro lado, as fontes antrópicas contribuem significativamente para o aumento da concentração destes elementos no meio ambiente e, com processos adicionais, como o uso e ocupação do solo, afetam o ciclo natural, que acarreta na poluição dos sedimentos (MOHAMMADI et al., 2019).

A liberação de metais pesados em grandes quantidades pelas atividades humanas é em grande parte proveniente de efluentes de atividades tais como mineração, fundição, refino de petróleo, de processos de couro, curtume, têxteis, fabricação de tintas, galvanoplastia e tratamento de superfície (BANKOLE et al., 2017; SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011).

Estes contribuem com quantidades significativas de águas residuais contendo metais pesados como cobre, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio, ferro, níquel e outros, os quais têm um efeito potencialmente prejudicial na fisiologia humana e outros sistemas biológicos quando os níveis de tolerância são excedidos (DEMIRBAS, 2008).

Os metais ferro, zinco e cobre também são oligoelementos essenciais e desempenham papéis fundamentais em numerosas funções estruturais e catalíticas de proteínas. A ingestão adequada da dieta diária é indispensável para a manutenção

da saúde, e sua deficiência leva a uma variedade de condições. Porém, quantidades excessivas desses oligoelementos podem ser altamente tóxicas e, em alguns casos, podem causar danos pela produção de espécies reativas de oxigênio prejudiciais (NISHITO; KAMBE, 2018).

A toxicidade de metais pesados está relacionada a sua forma química (ZHANG et al., 2014) e a sua capacidade de bioacumulação. No ambiente aquático, os metais pesados em concentrações elevadas, devido a sua alta solubilidade e por não serem biodegradáveis, são tóxicos e podem ser acumulados nos tecidos vivos e transportados para os níveis superiores da cadeia trófica, podendo causar efeitos adversos aos seres vivos e ao homem (ALI, 2017; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

As legislações brasileira e estadual definem os valores máximos para lançamento de efluentes contendo cobre, ferro e zinco, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores máximos permitidos (V.M.P.) para lançamento de efluentes, preconizados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Conselho Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina (CONSEMA).

Parâmetros	V.M.P.	
	CONAMA nº 430/2011	CONSEMA nº 181/2021
Cobre (mg/L)	1	0,5
Ferro (mg/L)	15	N.D.
Zinco (mg/L)	5	1

N.D. = Não definido.

3.1.1. Cobre

O cobre é um elemento traço encontrado em rochas e minerais e é um micronutriente essencial para a fisiologia animal e humana, pois participa da composição de várias enzimas importantes para o metabolismo celular, sendo cofator de muitas enzimas redox, com papel importante na síntese de heme e absorção de ferro, além de atuar na defesa antioxidante, síntese de neuropeptídeos e função imunológica (BARCELOUX & BARCELOUX, 1999; BOST et al., 2016). Após o zinco e o ferro, o cobre é o terceiro oligoelemento mais abundante no corpo humano (BARCELOUX & BARCELOUX, 1999), que contém aproximadamente 100 mg desse metal (BOST et al., 2016).

Apresenta-se em um dos quatro estados de oxidação: Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} e Cu^{3+} , embora o cobre trivalente seja muito raro.

O estado de oxidação em que o íon cobre é geralmente encontrado na água e possui maior potencial tóxico é o estado divalente Cu^{2+} (GEORGOPOULOS et al., 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2019), já que o Cu^{1+} , o íon cuproso, desproporciona-se rapidamente em solução aquosa formando Cu^{2+} . Ao lado da prata e do ouro, o cobre é classificado como um metal nobre e, como eles, pode ser encontrado naturalmente na sua forma elementar (Cu^0).

Devido às suas características de maleabilidade, durabilidade, baixa reatividade, condutividade térmica e elétrica e propriedades antifúngicas e antimicrobianas (GAETKE; CHOW-JOHNSON; CHOW, 2014), é largamente empregado nos processos industriais e na agricultura. Além das aplicações tradicionais do cobre como um condutor, tais como condutores de eletricidade ou transferência de calor em sistemas de condução de fluidos e gases e para o tratamento de superfícies metálicas, o uso de nanomateriais de Cu está se expandindo. Na agricultura é utilizado sob a forma de sulfato de cobre usado como pesticida, fungicida e aditivo de solo e na preservação de alimentos, bem como, as áreas têxteis, de tintas, de revestimentos (por exemplo, tratamento de madeira serrada), automobilística e de tratamento de água estão se beneficiando com o seu uso (GAETKE; CHOW-JOHNSON; CHOW, 2014; BAI et al., 2016; BAI et al., 2019).

Quando ocorre uma sobrecarga do metal cobre no meio ambiente pode ocorrer intoxicação de animais e do homem, uma vez que os mecanismos da homeostase de cobre no organismo não são capazes de controlar a sua excreção e absorção em níveis adequados. Isto pode levar a reações redox do tipo Fenton, resultando em dano celular oxidativo e morte celular (BOST et al., 2016). O fígado é o principal local de deposição de cobre que, após ingestão excessiva, liberta quantidades maciças para o sangue (LEBRE et al., 2005). Os efeitos adversos mais comuns do cobre sobre a saúde são causados por irritação gastrointestinal, tais como náusea, vômitos e dor abdominal (SHIKE, 2009).

No Brasil, na Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde, que regulamenta a potabilidade da água, o limite de Cu em água potável é de apenas 2 mg/L em água potável para consumo humano.

3.1.2. Zinco

O elemento zinco é encontrado em todos os compartimentos do meio ambiente (água, ar e solo) e está presente em alimentos como carne, fígado, rim, peixe, frango e cereais (DESHPANDE; JOSHI; GIRI, 2012; ATSDR, 2005). Ele é um elemento necessário para a atividade metabólica de mais de 300 enzimas do corpo humano e é considerado essencial para a divisão celular e a síntese de DNA e proteína. Como o zinco ativa áreas do cérebro responsáveis por processar as informações de cheiro e sabor, influencia o apetite e preferência por alimentos. Os sintomas de sua deficiência incluem retardo de crescimento, baixa pressão arterial, ossos retardados, perda de apetite, perda de olfato e paladar, perda de peso, pele pálida, diarreia, perda de cabelo, fadiga e manchas brancas sob as unhas dos dedos (DESHPANDE; JOSHI; GIRI, 2012).

O zinco caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, baixo ponto de fusão e de ebulição e por ser bastante maleável. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio) (DNPM, 2001).

As concentrações de zinco na natureza resultam das emissões naturais como erosão, mas também da produção e do uso do zinco nos produtos, que contribuem para o ciclo natural do zinco, no qual o zinco proveniente de corpos minerais, como a esfarelita (sulfeto de zinco), é convertido, por meio dos processos de extração e de refino, para o estado metálico. O zinco metálico é transformado em compostos de zinco, tais como óxido de zinco, cloreto de zinco, fosfato de zinco, que são usados em uma grande variedade de aplicações (ICZ, 2019).

Inúmeras atividades utilizam o zinco em seus processos, principalmente na construção civil, na indústria automobilística e de eletrodomésticos, além do uso na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios por meio da imersão ou eletrodeposição. Latões e bronzes (ligas cobre-zinco com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) são usados em acessórios elétricos e várias outras aplicações. Já, óxido e pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel (DNPM, 2001).

Todas essas atividades podem resultar em pequenas liberações difusas e mobilizam inúmeros compostos de zinco no meio ambiente. Dessa forma, o zinco interage com os diferentes componentes da água, dos sedimentos e do solo, e acaba se partindo em diferentes fracionamentos nestes compartimentos ambientais e essas interações definem a forma que o zinco está presente no meio ambiente (ICZ, 2019).

A espécie considerada como sendo a fonte de toxicidade biodisponível, ou seja, capaz de adentrar um organismo e produzir um efeito, é o íon livre e não o combinado em complexos Zn^{+2} , que é o estado de oxidação mais encontrado no meio ambiente (ICZ, 2019; EPA, 2005). No ambiente aquático, o zinco é sorvido em sedimentos ou sólidos suspensos em águas superficiais como óxidos de ferro hidratado e manganês, minerais de argila e material orgânico (EPA, 2005).

A intoxicação por zinco em altas concentrações (150–450 mg) ocasiona cólicas estomacais, náuseas e vômitos podem ocorrer. Os efeitos crônicos relatados são anemia, atraso no crescimento de organismos vivos, reduções na imunização, aumento do risco de formação de tumores (DESHPANDE; JOSHI; GIRI, 2012; ATSDR, 2005, LIU et al., 2019).

3.1.3. Ferro

O ferro é um elemento abundante em toda a crosta terrestre e um componente necessário ao metabolismo biológico, pois participa de várias funções corporais, principalmente síntese de hemoglobina e transporte de oxigênio por todo o corpo. O ferro também é necessário para o crescimento, desenvolvimento, funcionamento celular normal e síntese de alguns hormônios e tecido conjuntivo (BARRAGÁN-IBAÑEZA; SANTOYO-SÁNCHEZ; RAMOS-PEÑAFIEL, 2016; ABBASPOUR; HURRELL; KELISHADI, 2014).

A recomendação de ingestão diária de ferro é cerca de 16 a 18 mg/dia para homens e 12 mg/dia para mulheres. Já o Limite Superior Tolerável de Ingestão (Tolerable Upper Intake Level/ UL), que é um nível baseado no desconforto gastrointestinal como efeito adverso, é de 45 mg/dia de ferro para adultos (IOM, 2001). As fontes alimentares de ferro incluem carne vermelha, frango, peixes, nozes, feijões, vegetais e produtos de grãos fortificados (BARRAGÁN-IBAÑEZA; SANTOYO-SÁNCHEZ; RAMOS-PEÑAFIEL, 2016).

Em águas naturais, geralmente está sob a forma ferrosa (Fe^{+2}) ou férrica (Fe^{+3}). A sua presença pode ser atribuída ao processo de intemperismo de rochas e minerais, além da drenagem ácida e esgotos domésticos e de indústrias como de tintas ou do processo de galvanoplastia de peças que contenham o metal em seu substrato, sendo estes despejados em recursos hídricos (ABBASPOUR; HURRELL; KELISHADI, 2014).

O ferro é um dos contaminantes de águas subterrâneas e em concentrações elevadas confere cor avermelhada e deixa um gosto metálico devido a oxidação de Fe^{+2} a Fe^{+3} quando exposto ao ar (CARVALHO, 2005). O Ministério da Saúde recomenda teor máximo de ferro total na água potável de 0,3 mg/L (Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021).

Efeitos tóxicos de ferro no corpo humano têm sido associados ao desenvolvimento e à progressão de condições patológicas como câncer, doenças hepáticas e cardíacas, diabetes, anormalidades hormonais e disfunções do sistema imunológico (FRAGA & OTEIZA, 2002).

3.2. A indústria de galvanoplastia como fonte de poluição por metais pesados

As galvanoplastias são indústrias do ramo metalmeccânico que realizam o processo de deposição de finas camadas de metais na superfície de peças metálicas, poliméricas ou cerâmicas. O tratamento da superfície tem como finalidade alterar algumas de suas características, tais como resistência à corrosão, tratar esteticamente, melhorar a condutividade, espessura e a capacidade de estampagem, dar cor e brilho, entre outras aplicações (PEDRO, 2010; PEREIRA, 2008).

Segundo Alves (2016), o processo das indústrias de galvanoplastia de peças metálicas consiste em uma sequência de banhos e pode ser dividido em três etapas: pré-tratamento, tratamento, pós-tratamento.

A primeira etapa é a remoção de impurezas, rebarbas, irregularidades, resíduos de tintas, camadas de óxidos etc., denominada de desengraxe. Esse processo químico pode empregar solventes orgânicos clorados como o tri e o tetracloroetileno e percloroetileno e, soluções alcalinas feito com hidróxido de sódio, carbonato de sódio, fosfato trissódico, cianeto e complexantes tipo EDTA, glutamato e citrato de sódio. Geralmente para materiais ferrosos utiliza-se o desengraxe eletrolítico, em que

a peça é submersa em uma solução alcalina a temperatura em torno de 80 °C e à uma corrente elétrica de 7 a 10 /dm² (BARROS, 2016; PEREIRA, 2008).

Em seguida, ocorre a decapagem com o objetivo de remover oxidações e ferrugem existentes na peça, podendo ser ácida ou alcalina. A decapagem alcalina é utilizada para a desoxidação provocada por íons de ferro e cobre e ocorre pela aplicação de um produto alcalino como hidróxido, fosfato, carbonato e gluconato de sódio (ALVES, 2016; MOREIRA 2010). Já a decapagem ácida é muito empregada quando há necessidade de se removerem óxidos formados a altas temperaturas (carepas), onde outros meios de remoção não são eficazes. Na decapagem ácida utilizam-se ácidos minerais como o clorídrico, sulfúrico, nítrico, fluorídrico e fosfórico (BARROS, 2016).

Após essa etapa de preparação da peça, ela receberá o tratamento, geralmente eletrolítico, através da deposição de soluções aquosas contendo metais, o tipo de metal varia de acordo com o processo produtivo de cada empresa (ALVES, 2016).

O pós-tratamento é a finalização da peça que pode ser realizada pela adição de camada de óleo para embalagem e proteção, pintura, envernizamento, entre outros, nesse processo pode haver a lavagem com água fria ou quente da peça e, ainda, secagem em centrífuga, estufa ou jatos de ar (CASAGRANDE, 2009). Depois de cada etapa do processo, as peças são lavadas por imersão das mesmas em banhos de lavagens (MOREIRA, 2010). A finalidade da lavagem é garantir a qualidade do recobrimento das peças, reduzindo a contaminação entre as etapas do processo (ALVES, 2016 *apud* TOCCHETTO, 2004).

Já no caso do processo de galvanoplastia de peças poliméricas, os substratos mais conhecidos e que são usados para fabricação de peças metalizadas são o termopolímero acrilonitrila-butadieno-estireno ABS, o polipropileno (PP), a uréiaformaldeído, a polissulfona (PSU), a blenda de polióxido de fenileno/poliestireno de alto impacto (PPO/PSAI), as poliamidas (PA) e o policarbonato (PC) (RANZAN, 2018).

Na galvanoplastia ou metalização de peças poliméricas o processo eletrolítico é o mais comum e neste, as peças podem ser revestidas por camadas de cádmio, cobre, níquel, estanho, ouro, prata, cromo, zinco, entre outros, mediante processos químicos ou eletrolíticos (PASQUALINI, 2004 *apud* RANZAN, 2018).

Porém, a maior parte dos polímeros apresenta superfície quimicamente inerte, não porosa e com baixa energia livre superficial, o que pode dificultar sua adesão aos metais (SELLIN, 2002). Assim, a primeira etapa é realizar um pré-tratamento químico na superfície do polímero a fim de garantir uma boa adesão metal-polímero. Em seguida, é depositada quimicamente uma camada condutora sobre a mesma, que servirá de base para as camadas metálicas seguintes e, por fim, ocorre o tratamento eletrolítico, para deposição de cobre, níquel e cromo (KUREK et al., 2016).

No quadro 1, são apresentadas as matérias-primas mais empregadas em banhos galvânicos para tratamento de superfícies segundo a literatura.

Quadro 1 – Metais, usos e matérias primas empregadas no revestimento de peças.

Metal	Finalidade	Matérias primas
Cobre	- Embelezamento da peça - Base para cromação	Sulfato de cobre, ácido sulfúrico, tiouréia, umectantes, fluorborato de cobre, ácido borofluorídrico, ácido bórico, cianeto de sódio, cianeto de cobre, bissulfito de sódio, carbonato de sódio, tartarato de sódio e potássio
Cromo	- Dureza e resistência ao desgaste - Embelezamento da peça	Ácido sulfúrico, anidrido do ácido crômico
Níquel	- Proteção à peça, além de proporcionar uma base para cromação	Sulfato de níquel, cloreto de níquel, sulfamato de níquel, sais de amônia
Zinco	- Resistência a corrosão - Embelezamento da peça	Sulfato de zinco, cloreto de zinco, sulfato alcalino, ácido bórico, sais de alumínio, cloretos de zinco, sódio e alumínio, óxidos ou cianeto de zinco, cianeto de sódio, hidróxido de sódio

Fonte: Adaptado de Günter (1998).

Conforme Ponte (2016), o íon Fe^{+2} está sempre presente nos efluentes de galvanoplastia na reação de solubilização, quando ocorre o ataque por soluções ácidas e o substrato é o aço.

3.3. Efluentes líquidos gerados nas indústrias de galvanoplastia

As indústrias galvanoplastia, que são consideradas uma das principais causas de contaminação do ambiente natural com íons metálicos, possuem efluentes com características que tornam difícil a sua descontaminação, isso por conta da presença de diversos íons metálicos juntamente com contra-ânions, surfactantes, branqueadores e orgânicos/ agentes de adição inorgânicos (VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015).

Os efluentes líquidos são provenientes dos descartes dos banhos químicos ou eletroquímicos realizados a partir de soluções aquosas contendo os metais e, da etapa subsequente de lavagem das peças, em que a água é o principal insumo (PEREIRA, 2008; RIANI, 2008).

A concentração de metais pesados nos efluentes de galvanoplastia é elevada e mesmo após o tratamento primário pode apresentar concentrações acima dos padrões permitidos para lançamento em corpos receptores (VAZ, 2009). De acordo com Bankole *et al.* (2019), quantidades muito elevadas dos metais pesados Zn, Fe, Cd, Pb, Cu, As, Ni e Cr são encontrados nas águas residuais de indústrias de galvanoplastia.

Os tipos de operações químicas da indústria assim como, o tamanho e forma das superfícies e o sistema de lavagem aplicado influenciam na concentração de íons metálicos (Bodzek *et al.*, 1999 *apud* VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). As características dos efluentes gerados nas indústrias de galvanoplastia também vão variar em função do porte da empresa, do tipo de processo adotado, das matérias-primas usadas, da configuração das etapas do processo, do reuso ou não de água, entre outros fatores.

Na literatura as concentrações de cobre, zinco e ferro são relatadas em torno de 90 mg/L de Cu, 60 mg/L de Zn e 50 mg/L de Fe (CORTEZ, 2012) e, ainda, 45 mg/L de Cu, 20 mg/L de zinco e 15 mg/L de ferro no efluente de indústrias de galvanoplastia (GIN *et al.*, 2014), também foram encontrados valores de cerca de 283 mg/L para o cobre e 75 mg/L para o zinco (DERMENTZIS; CHRISTOFORIDIS; VALSAMIDOU, 2011). Estudos para remoção desses metais em soluções sintéticas adotam a concentração inicial de sorvato (íons metálicos) em 50 mg/L (MOREIRA, 2008; PEREIRA, 2017; LIMA, 2018).

Segundo Baig *et al.* (2013) e Davis *et al.* (2003), a eficiência da adsorção é maior em soluções que apresentam concentrações de metais na faixa de 1 a 100 mg/L, pois assim, evita-se uma possível saturação da biomassa e um rendimento inferior ao esperado.

3.4. Métodos de tratamento para remoção de metais

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados de águas residuais tais como, precipitação química, coagulação, extração por solvente, ultrafiltração, sistemas biológicos, processos eletrolíticos, osmose reversa, oxidação/redução, filtração por membranas, eletrodialise, troca iônica, degradação fotocatalítica e adsorção (AHMARUZZAMAN, 2011; ANWAR *et al.*, 2010) são considerados eficazes em alguns casos (OVES; KHAN; ZAIDI, 2013). Porém, de maneira geral, apresentam altos custos na sua implementação e na sua operação com altos requisitos de energia e reagentes, além de gerar subprodutos e grandes volumes de lodo tóxico (GUPTA; DIWAN, 2016).

Nas indústrias de tratamento de superfície a precipitação química é o método mais usualmente aplicado devido a sua simplicidade e aos custos baixos de execução, no entanto, traz prejuízos com a geração de grandes quantidades de lodo (VAZ, 2009). Por apresentar metais pesados na sua composição, o lodo gerado é caracterizado como resíduo perigoso (Classe I), segundo a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004). Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de um método eficaz, eficiente, econômico e ambientalmente seguro para reduzir a concentração de metais pesados tóxicos a níveis aceitáveis para a saúde (GUPTA; DIWAN, 2017). O quadro 2 apresenta as técnicas aplicadas para remoção de metais pesados, assim como suas vantagens e desvantagens relatadas na literatura.

Quadro 2 – Vantagens e desvantagens das técnicas aplicadas para remoção de metais pesados.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Baixo custo, processo simples	Não muito efetiva, aplicada para altas concentrações de metais, separação difícil, geração de lodo
Coagulação	Baixo custo	Geração de lodo, alta utilização de produtos químicos
Filtração por membranas/ Ultrafiltração/Osmose Reversa	Baixa geração de lodo, baixo consumo de produtos químicos, alta remoção de metais pesados, possibilita reciclagem da água (efluente puro)	Altos custos, incrustação da membrana, remoção decresce na presença de outros metais, processo complexo
Adsorção	Facilidade de operação, baixa produção de lodo, utilização de adsorvente de baixo custo, dessorção/recuperação do metal	Performance dependente do adsorvente usado, não efetivo para alguns metais
Método eletroquímicos	Eficiente para a remoção de concentrações elevadas de íons metálicos, baixa utilização de produtos químicos	Alto investimento inicial, alto requerimento de energia elétrica
Eletrodialise	Alta segregação de metais	Entupimento e perda de energia

Fotocatálise	Elimina íons de metal e poluentes orgânicos simultaneamente	Precisa de um longo tempo para remoção de metais
Troca iônica	Alta transformação de componentes	Remove apenas alguns íons metálicos, alto custo operacional
Oxidação	Possibilita a recuperação do metal, Mineralização	Aplicado para altas concentrações, ferrugem e incrustação dos equipamentos devido à oxidação
Redução biológica	Baixo custo	Quando sistemas biológicos são utilizados, a taxa de conversão é lenta e sensível ao clima.

Fonte: SOUZA (2007); VOLESKY (2001) apud MOREIRA (2010).

3.5. Adsorção

A adsorção é um processo que envolve a transferência de massa de uma ou mais substâncias, que pode estar na fase líquida ou gasosa, ao interior de um material sólido (adsorvente) que pode ocorrer através de ligações químicas ou interações físicas (KURNIAWAN e BABEL, 2003 *apud* BARAKAT, 2011; KELLER & STAUDT, 2005). Este processo compreende uma sequência de etapas, que podem ser descritas conforme Eddy (1991) e Sahoo e Prelot (2020):

- Transferência de massa, onde o adsorbato é transportado da massa da solução para o filme líquido que envolve o adsorvente sólido;
- Difusão externa, quando o adsorbato tem que se difundir pela superfície do filme líquido que envolve as partículas sólidas;
- Difusão intrapartícula (interna) do adsorbato do filme líquido para a superfície. Nesta etapa, a substância será adsorvida através dos poros e ao longo da superfície do adsorvente;
- Interação com os sítios de superfície, seja por fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química). No caso de adsorção reversível, também ocorre a dessorção do adsorbato da superfície adsorvente.

As etapas da adsorção relatadas anteriormente podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorvato pelo adsorvente.



Fonte: Oliveira, 2013 apud Calvete, 2011.

A adsorção também pode ser classificada em três tipos: adsorção física, adsorção química e adsorção eletrostática (RUTHVEN, 1984 apud COSTA, 2020).

Adsorção física (fisissorção), em que o adsorvato é mantido na superfície no adsorvente pelas forças de Van der Waals, consideradas relativamente fracas, sendo que múltiplas camadas podem ser formadas com, aproximadamente, o mesmo calor de adsorção. No caso da adsorção química, envolve a troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em ligações químicas e, por isso, são mais fortes e estáveis que na fisissorção.

Enquanto a adsorção eletrostática (conhecida como troca iônica) se refere às forças atrativas de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados (RUTHVEN, 1984 apud COSTA, 2020).

O Quadro 3 traz as principais distinções entre adsorção física e química.

Quadro 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por Forças de Van der Walls	Causada por ligações químicas (forças eletrostáticas e ligações covalentes)
Não há transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons conduzindo à formação de ligação entre o adsorvato e a superfície
Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol (maior que duas ou três vezes o calor latente de evaporação)	Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol (menor que duas ou três vezes o calor latente de evaporação)
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação

	dando origem a uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Fácil dessorção	A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas
Rápida	Pode ser lenta

Fonte: Adaptado de Costa (2020).

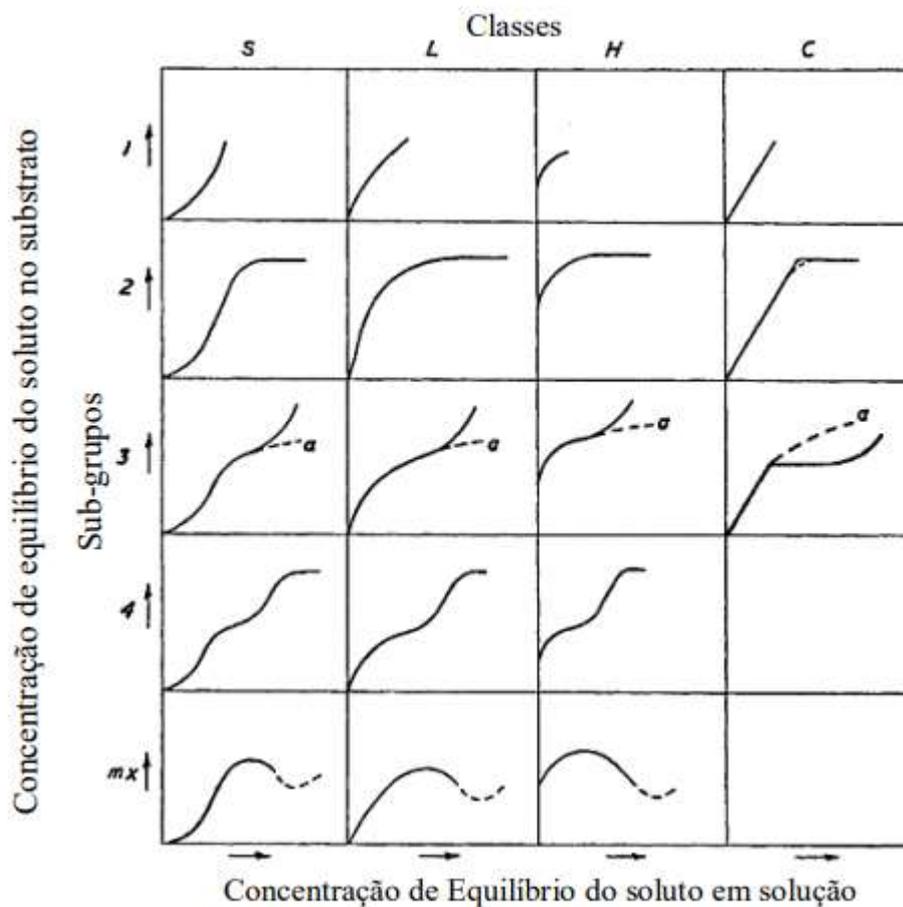
3.5.1. Equilíbrio de adsorção

O processo de adsorção é afetado por vários fatores, podendo ser citados, principalmente, a natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material (LI, LIU, et al., 2016). Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

Para se obter informações dos mecanismos de adsorção são usados modelos matemáticos. As isotermas de adsorção são conhecidas como um dos métodos mais importantes para entender o mecanismo de adsorção e representam a distribuição de equilíbrio de íons metálicos entre as fases aquosa e sólida, sendo aplicada para entender o processo de adsorção (VOLESKY, 2003).

Acredita-se que a forma da isoterma pode fornecer informações sobre a natureza da interação entre o soluto e a superfície. A classificação mais popular de isotermas de adsorção de solutos em soluções aquosas é a proposta por Giles et al. (1974). Segundo os autores, as isotermas podem ser divididas em quatro classes principais de acordo com a sua inclinação inicial, nomeadas como isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), conforme apresentado na Figura 2. Os subgrupos referem-se ao comportamento em concentrações mais altas.

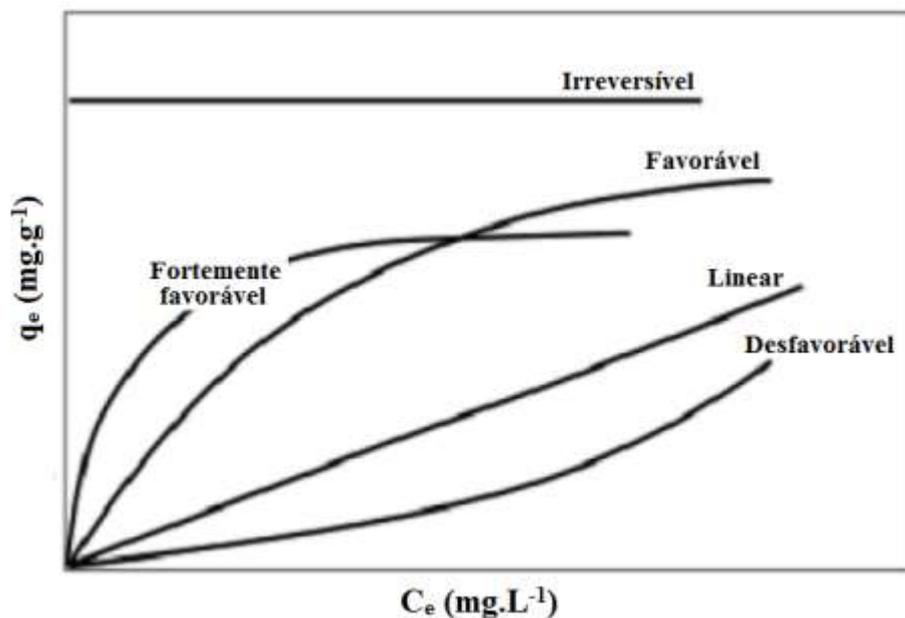
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Giles *et al.* (1974) adaptado de Souza (2013).

Ainda, de acordo com McCabe *et al.* (1993), as isotermas podem ser classificadas em côncavas, convexas e lineares, devido a forma geral de suas curvas e cada tipo indica um tipo de relação entre o adsorvato e o adsorvente.

Figura 3 - Isotermas de adsorção.



Fonte: Classificação por McCabe (1993) apud Costa (2017).

Para ajustar os dados experimentais foram propostas várias equações de isotermas. Neste trabalho as isotermas foram comparadas com os conhecidos modelos de Langmuir (VISHAN et al., 2019) e Freundlich (KRAGOVIĆ et al., 2019). Assim, esses modelos por serem bem estabelecidos por estudos na literatura, permitem comparações com outros sistemas.

3.5.1.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos mais amplamente aplicados para isotermas de biossorção. Esse modelo assume que a adsorção é restrita a uma monocamada e que ocorre em uma superfície homogênea, portanto, a energia independe do número de sítios disponíveis. Também leva em conta que cada molécula de adsorbato reage com um sítio disponível, sem interação entre as moléculas adsorvidas (VOLESKY, 2003). A Equação 1 é usada para representá-lo:

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

Onde,

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

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

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

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

Esta equação é rearranjada para sua forma linear a fim de se obter os valores de b e q_{max} graficamente, conforme mostrado pela Equação 2:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}C_e} \quad (2)$$

A representação gráfica de $1/q_e$ em função de $1/C_e$ será uma reta com interseção $1/q_{max}$ e inclinação $1/bq_{max}$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de RL. Para valores de RL entre 0 e 1 temos uma adsorção favorável, pois o adsorvato tem maior afinidade com o adsorvente, para valores de RL > 1, o adsorvato tem maior afinidade com fase líquida à sólida, ou seja, uma adsorção desfavorável. O valor de RL é obtido através da Equação 3.

$$RL = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (3)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial de adsorvato mais alta na solução.

3.5.1.2. Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich (Equação 4) foi desenvolvido para superfícies heterogêneas, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários

tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas, ou seja, considera a interação com as moléculas de adsorbato em multicamadas (FEBRIANTO, 2009). Esse modelo é também muito utilizado para estudos de biossorção, mas ao contrário de Langmuir, não leva em conta a capacidade de adsorção em monocamadas.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde, K_f ($\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}$) é a constante de Freundlich e indica a capacidade do adsorvente em reter o adsorbato, quanto maior a capacidade máxima, maior o K_f . $1/n$ (adimensional) é uma medida da intensidade de adsorção. A adsorção é favorável quando $1 < n < 10$ e quanto maior o seu valor, maior a intensidade da interação adsorvente-adsorbato (PORPINO et al., 2011). Assim, valores de $1/n$ menores que 1 (um) indicam que a adsorção é favorável.

A forma linear desta equação é comumente usada aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (BAGALI; GOWRISHANKAR; ROY, 2017; THIPPESWAMY; SHIVAKUMAR; KRISHNAPPA, 2014) conforme a Equação 5:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Assim, para a determinação dos parâmetros K_f e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q_e versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e uma reta de interseção igual a $\log K_f$.

3.6. Adsorventes

Os adsorventes são substâncias porosas que têm uma área superficial elevada que possibilitam a sua aplicação em processos adsorptivos. Os materiais mais utilizados comercialmente são o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, por possuírem elevadas áreas superficiais (MOREIRA, 2010). Porém, devido ao custo elevado, principalmente do carvão ativado, são feitas tentativas de encontrar adsorventes alternativos, que tenham menor custo (CIONEK, 2013).

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver ou absorver íons metálicos estão partes ou tecidos específicos de vegetais (como cascas, bagaços ou sementes), microrganismos (como bactérias, fungos e microalgas) e vegetais macroscópicos (como algas, plantas aquáticas, gramíneas) (SENA, 2015).

Uma variedade de biomassa inativas têm sido estudadas como materiais bissorventes alternativos para a remoção de metais de efluentes industriais. No presente estudo foi dada ênfase a trabalhos de remoção de metais utilizando biomassa inativa a partir de resíduos agroindustriais.

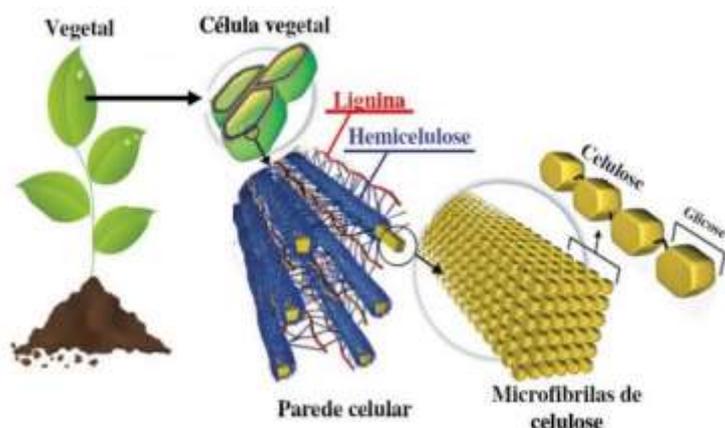
3.7. Resíduos agrícolas como adsorventes

Na agricultura há uma grande geração de resíduos, no qual ocorre a geração de folhas após a retirada dos frutos e do caule de plantas, quando os mesmos não são utilizados como adubo, ração animal ou insumos para artesanatos.

Por este motivo, os resíduos agroindustriais são uma das melhores e mais comuns fontes de produção de materiais adsorventes de baixo custo (ARIEF et al., 2008 apud ABID et al., 2016). Farelo de arroz (ZAFAR *et al.*, 2015), borra de café (GOMEZ-GONZALEZ et al., 2016), fibra de coco (STARONÍ *et al.*, 2019), casca de amendoim (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014), casca de banana (RIPARI, 2017), casca de laranja (COSTA, 2020) e vários outros resíduos agrícolas têm sido estudados para remoção de metais pesados em águas residuais e, de acordo com os resultados, esses materiais são altamente eficientes. Isso se deve à superfície porosa e a presença de grupos multifuncionais na superfície do material (AHMAD *et al.*, 2016).

As fibras vegetais ou lignocelulósicas são formadas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina conforme mostrado na Figura 4, porém esta composição varia em função das condições ambientais durante o crescimento do vegetal, a forma de colheita e seu armazenamento (GONÇALVES, 2016).

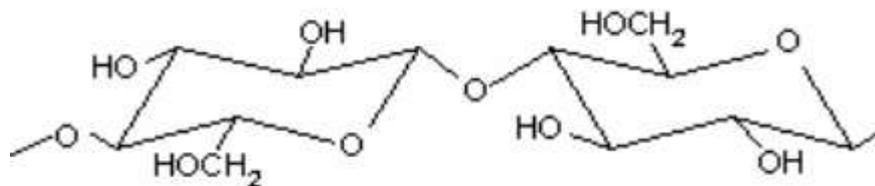
Figura 4 – Estrutura da biomassa lignocelulósica.



Fonte: MARTINS (2018).

A celulose é o composto orgânico natural mais abundante e disponível na biosfera e é componente fibrilar de células vegetais. Em termos estruturais, é um polissacarídeo composto de unidades β -1,4-glicosídicas interconectadas (Figura 5). Sua unidade de repetição é chamada de celubiose.

Figura 5 – Molécula representativa da unidade de celulose - Celubiose.



Fonte: GONÇALVES (2016).

As nanofibras de celulose, presentes na parede celular, são incorporadas em substâncias da matriz tais como hemicelulose e lignina (XIAO et al., 2015).

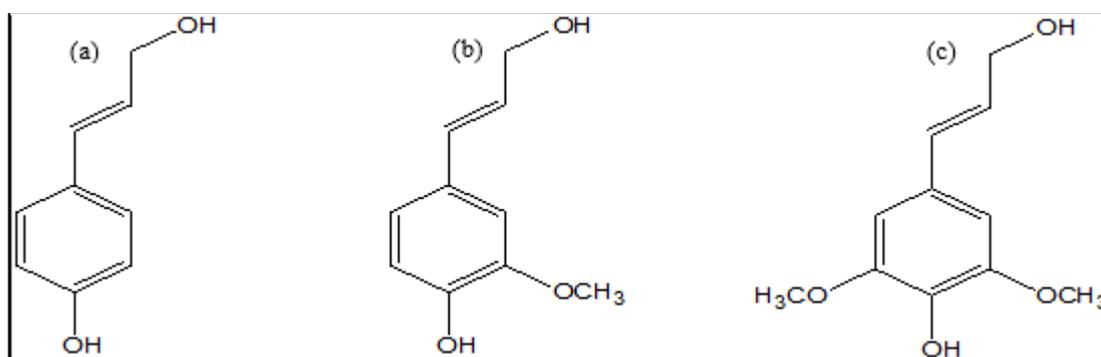
A hemicelulose é todo polissacarídeo não celulósico presente na parede celular e é composta por diferentes tipos de unidades monossacarídicas: D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metilglucurônico (GONÇALVES, 2016; SANTOS, 2012). A sua estrutura é semelhante a celulose, sendo geralmente formadas de 2 a 6 açúcares diferentes unidos por ligações do tipo β -1,4 (SANCHEZ, 2009 *apud* BRAGA, 2018).

As hemiceluloses mais relevantes são xilanos e glucomanos, sendo que os xilanos são componentes hemicelulósicos das paredes celulares (GONÇALVES, 2016). O xilano apresenta uma estrutura linear constituída de xilopiranosil unidos por ligações β -1,4 na cadeia principal e diferentes unidades monossacarídicas. Esta hemicelulose une-se por ligações cruzadas com as microfibrilas de celulose e lignina, originando o complexo lignina-carboidratos (LAWOKO et al., 2006 *apud* GASPARINI, 2019).

As ligninas são macromoléculas que apresentam estrutura complexa e consistem em blocos de construção de fenilpropano. O principal tipo de ligação existente na lignina é do aril-aril do tipo éter. Entretanto, existem outros diferentes tipos de ligação presentes na estrutura da lignina (OLIVEIRA, 2016). Por ser uma molécula com irregularidades na sua composição e pelas mudanças ocorridas no processo de isolamento, a estrutura química da lignina não é totalmente estabelecida (NETO, 2016).

A lignina aparece associada com polissacarídeos e hemicelulose na parede celular das plantas, dando sustentação as mesmas. Esse polímero é produzido naturalmente a partir da polimerização desidrogenativa iniciada por enzima. Os três principais componentes dos quais a lignina é produzida são o álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico (OLIVEIRA, 2016). A estrutura destes três álcoois pode ser visualizada na Figura 6.

Figura 6 – Elementos constituintes da lignina: (a) álcool sinapílico, (b) álcool conífero e (c) álcool p-cumarílico.



Fonte: OLIVEIRA, 2016.

Esses materiais lignocelulósicos estão sendo estudados como biossorbentes modificados por vários métodos para aumentar as suas capacidades de sorção

porque se acredita que a ligação de íons metálicos pelos biossorventes lignocelulósicos ocorre através de grupos funcionais químicos tais como carboxila, amino ou fenólicos (DEMIRBAS, 2008).

Os estudos têm focado o tratamento de soluções aquosas sintéticas contendo somente um íon metálico. Porém, o processo de remoção de um metal pode ser afetado pelos efeitos de interação com outros metais presentes na mistura de efluentes industriais, devendo ser investigado (GAUTAM *et al.*, 2014).

3.8. Resíduos da bananicultura

A banana é uma das frutas mais consumidas no Brasil e sua cultura no estado de Santa Catarina chegou a produção de cerca de 708 mil toneladas de bananas, dando o quarto lugar ao estado como maior produtor do Brasil (IBGE, 2017). Segundo o Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola de Santa Catarina (CEPA, 2016), a região onde situa-se a cidade de Joinville e todo o litoral norte do estado, contribuiu com mais de 80% dessa produção, sendo que a banana caturra (grupo Cavendish) foi a espécie mais produzida, representando 93% da produção regional.

Esses dados apontam a necessidade de destinação mais apropriada dos resíduos da bananeira *Musa cavendishii* gerados na colheita e comercialização da banana. Visto que a cada tonelada de banana industrializada são geradas aproximadamente 4 toneladas de resíduos (biomassa de banana), sendo 3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaços, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas (Souza *et al.*, 2010).

Conforme já descrito anteriormente, o pseudocaule é a maior parcela desses resíduos lignocelulósicos, correspondendo a três quartos de toda essa biomassa. Esse resíduo pode criar grandes problemas ambientais quando deixado no chão da plantação. Essa prática comum possibilita a proliferação de pragas nas áreas produtivas e pode gerar gases decorrentes da degradação do material.

Particularmente o pseudocaule tem sido estudado para ser utilizado como biomassa para produção de biocombustíveis (UCHOA *et al.*, 2019, SOUZA *et al.*, 2017) e outros metabólitos, como enzimas (KANNAHI e MEGALA, 2017) e, mais recentemente, para produção de adsorvente eficiente na remoção de contaminantes da água (BAGALI *et al.*, 2017; LIMA, 2013).

3.9. Composição química do pseudocaule da bananeira

O pseudocaule é um material lignocelulósico constituído de celulose, hemicelulose e lignina como componentes principais, os quais possuem sítios adsorptivos, tais como grupos carbonila, carboxila e hidroxila, capazes de realizar os diferentes mecanismos envolvidos na bioadsorção (BILBA, ARSENE & OUENSANGA, 2007 apud CASQUEIRA; LIMA, 2016).

A composição química da fibra do pseudocaule de bananeira é variável e está presente na biomassa em diferentes porções da mesma planta, podendo ser influenciada pela idade do cultivo da planta e a localização geográfica de cultivo (Jahn et al., 2011 apud LEGODI, 2019). O alto teor de lignina (35-45%) e celulose (23- 43%), dão a este material um forte potencial de uso como adsorvente.

Segundo Ripari (2017), os principais grupos funcionais presentes na superfície desse resíduo da agroindústria responsáveis pela adsorção de metais pesados são: OH⁻, C-H e C=C, com específicas frequências de espectroscopia no infravermelho, mostradas no Quadro 3.

Quadro 3 – Frequência no infravermelho das bandas de alguns grupos funcionais.

Frequência cm ⁻¹	Grupos funcionais
3330,00	OH ⁻
2917,00; 3333,53; 2918,04; 1627,69; 1034,24; 668,14 e 2850,10	C-H
1607,88 e 1627,6	C=C

Fonte: Ripari (2017).

Estudos visando a morfologia da superfície celular, a identificação do grupo funcional químico e as características ácido-base da biomassa são necessários a fim de prever o comportamento da adsorção dos íons metálicos e melhorar as propriedades bioadsorptivas da biomassa (OVES, KHAN, ZAIDI, 2013), para isso são empregadas, principalmente, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA) (GAUTAM *et al.*, 2014).

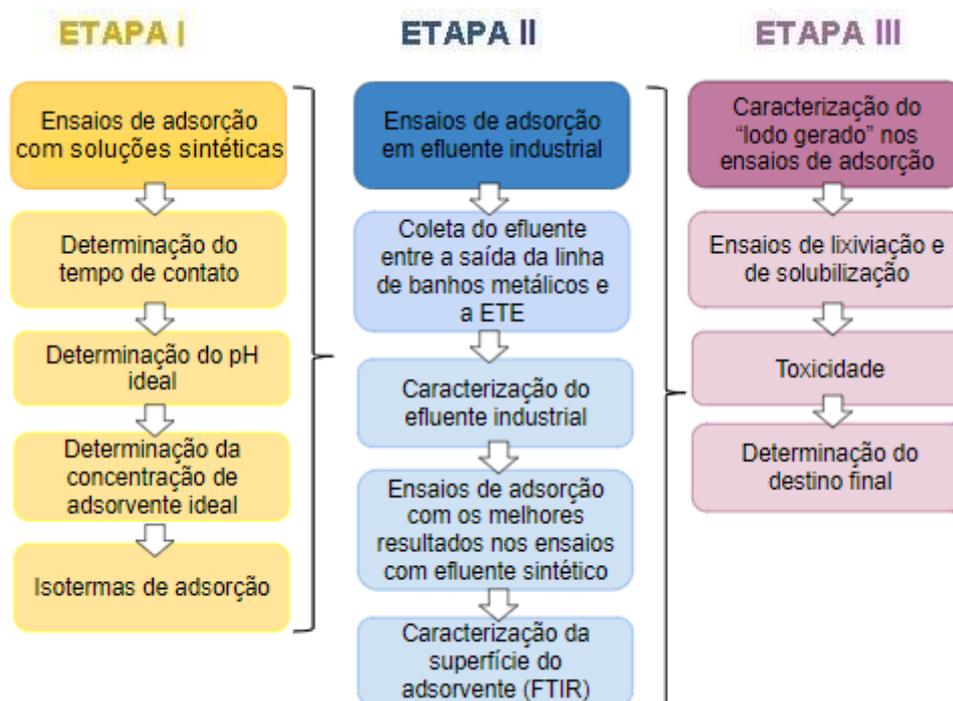
4. METODOLOGIA

4.1. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em batelada para três diferentes tipos de adsorvato: Cu^{+2} , Fe^{+2} e Zn^{+2} .

Inicialmente, conforme apresentado na Figura 7, foram realizados ensaios com meio sintético aquoso (Etapa I), a fim de verificar a capacidade e eficiência de adsorção do adsorvente frente à diferentes composições de soluções-problema (soluções com um único tipo de íon e soluções com diferentes misturas iônicas). Para tanto, foram utilizados os respectivos sais comerciais $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 . A partir dos resultados obtidos foram estabelecidas as condições operacionais para os ensaios de adsorção com efluente industrial coletado em empresa galvânica da região de Joinville, SC (Etapa II), seguido pelo estudo do lodo gerado do processo (adsorvente após ensaios de adsorção com efluente industrial) (Etapa III) a fim de indicar a sua destinação ambientalmente correta.

Figura 7 – Fluxograma das principais etapas envolvidas para o desenvolvimento do trabalho.



A concentração de adsorvente (ou biossorvente) em massa seca na mistura reacional variou de 2 g/L a 50 g/L. Em todos os ensaios da Etapa 1, as concentrações dos íons foram de 50 mg/L, mesma concentração utilizada nos estudos de LIMA (2018); PEREIRA (2017) e MOREIRA (2008).

Todos os ensaios de adsorção (Etapas I e II) foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 ml de mistura reacional (mistura sintética ou efluente industrial) com temperatura de 30 °C, sob agitação constante de 100 min⁻¹ em agitador orbital, conforme sugerido nos estudos de Nascimento et al. (2019) e Yasim et a. (2016). Foram realizados 13 ensaios de adsorção, sendo doze ensaios correspondentes à Etapa I e um ensaio à Etapa II, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaios de adsorção com soluções iônicas sintéticas (Ensaios I) e com efluente industrial (Ensaios II).

Etapa		Ensaio	Adsorbato	Concentração do íon (mg/L)	Concentração do adsorvente (g/L)	pH	Tempo de adsorção (h)
		1 – Determinação do pH apropriado para o processo	I-1A ₁	Cu ²⁺	50	6	4,0
I-1A ₂	Cu ²⁺		50	6	5,0	12	
I-1A ₃	Cu ²⁺		50	6	6,0	12	
I-1A ₄	Cu ²⁺		50	6	7,0	12	
I-1B ₁	Zn ²⁺		50	6	4,0	12	
I-1B ₂	Zn ²⁺		50	6	5,0	12	
I-1B ₃	Zn ²⁺		50	6	6,0	12	
I-1B ₄	Zn ²⁺		50	6	7,0	12	
I-1C ₁	Fe ²⁺		50	6	4,0	12	
I-1C ₂	Fe ²⁺		50	6	5,0	12	
I-1C ₃	Fe ²⁺		50	6	6,0	12	
I-1C ₄	Fe ²⁺		50	6	7,0	12	
2 - Determinação do tempo de adsorção apropriado (cinética do processo)	I-2 ^a	Cu ²⁺	50	6	5,0	24	
	I-2B	Zn ²⁺	50	6	5,0	24	
	I-2C	Fe ²⁺	50	6	5,0	24	
3 – Determinação da concentração de adsorvente apropriada	I-3A ₁	Cu ²⁺	50	2	5,0	12	
	I-3A ₂	Cu ²⁺	50	6	5,0	12	
	I-3A ₃	Cu ²⁺	50	10	5,0	12	
	I-3A ₄	Cu ²⁺	50	25	5,0	12	
	I-3A ₅	Cu ²⁺	50	50	5,0	12	

4 – Isotermas de adsorção	I-3B ₁	Zn ⁺²	50	2	5,0	12
	I-3B ₂	Zn ⁺²	50	6	5,0	12
	I-3B ₃	Zn ⁺²	50	10	5,0	12
	I-3B ₄	Zn ⁺²	50	25	5,0	12
	I-3B ₅	Zn ⁺²	50	50	5,0	12
	I-3C ₁	Fe ⁺²	50	2	5,0	12
	I-3C ₂	Fe ⁺²	50	6	5,0	12
	I-3C ₃	Fe ⁺²	50	10	5,0	12
	I-3C ₄	Fe ⁺²	50	25	5,0	12
	I-3C ₅	Fe ⁺²	50	50	5,0	12
	I-4A ₁	Cu ⁺²	10	10	5,0	12
	I-4A ₂	Cu ⁺²	50	10	5,0	12
	I-4A ₃	Cu ⁺²	100	10	5,0	12
	I-4A ₄	Cu ⁺²	200	10	5,0	12
	I-4A ₅	Cu ⁺²	300	10	5,0	12
	I-4B ₁	Zn ⁺²	10	10	5,0	12
	I-4B ₂	Zn ⁺²	50	10	5,0	12
	I-4B ₃	Zn ⁺²	100	10	5,0	12
	I-4B ₄	Zn ⁺²	200	10	5,0	12
	I-4B ₅	Zn ⁺²	300	10	5,0	12
I-4C ₁	Fe ⁺²	10	10	5,0	12	
I-4C ₂	Fe ⁺²	50	10	5,0	12	
I-4C ₃	Fe ⁺²	100	10	5,0	12	
I-4C ₄	Fe ⁺²	200	10	5,0	12	
I-4C ₅	Fe ⁺²	300	10	5,0	12	

Etapa II	Estudo de caso	II	(à determinar: caracterização do efluente)	10	5,0	12
---------------------	-----------------------	----	---	----	-----	----

4.2. Preparo do adsorvente

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

O pseudocaule de bananeira foi inicialmente cortado em tamanho aproximado de 60 cm e separado em suas camadas de bainha foliar. As bainhas foram cortadas em tiras de aproximadamente 3 cm de largura, e prensadas em prensa de rolos, marca Hidro-Industrial, duas vezes. A primeira com uma distância entre os rolos de 6 mm e, a segunda, 3 mm. O caldo extraído foi descartado juntamente com outros resíduos líquidos do laboratório e o bagaço resultante da prensagem foi cortado em pedaços de ± 10 cm de comprimento e desidratado em secador de bandejas marca COEL HW 500 com convecção forçada (velocidade do ar na entrada do secador de 2,6 m/s e na câmara de secagem igual a 0,22 m/s), a 60 °C durante 24h, conforme estabelecido por Liebl (2015) *apud* de Souza (2017).

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

Figura 8 – Preparo do adsorvente (pseudocaule de bananeira).



Fonte: Do autor (2020).

4.3. Preparo das soluções de Cu^{+2} , Zn^{+2} e Fe^{+2}

As soluções aquosas isoladas dos íons metálicos $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ foram preparadas a partir dos seguintes e respectivos produtos comerciais da Êxodo Científica: sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), peso molecular (P.M.) 249,68 g/mol, teor de pureza 98 %, sulfato de ferro hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), P.M. = 278,01 g/mol), 63 % de pureza, e cloreto de zinco anidro (ZnCl_2), P.M. = 136,3 g/mol) com teor de pureza de 85 %.

As concentrações dos adsorvatos planejadas para cada um dos ensaios da Etapa 1 foram obtidas a partir de soluções estoque contendo 1000 mg/L do respectivo íon.

4.4. Ensaios para estabelecimento do pH mais apropriado para o processo de adsorção

A adsorção de íons catiônicos, como os de Cu^{+2} , Zn^{+2} e Fe^{+2} , ocorre nos valores de pH em que os principais grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente estão desprotonados. Porém, verifica-se que durante o processo de adsorção em pH mais baixos ocorre maior competição dos íons metálicos com os íons H^+ pelos espaços ativos na superfície adsorvente (DA SILVA et al., 2014 *apud* LIMA, 2017). Por outro lado, o pH elevado pode ocasionar a precipitação de certos metais, o que também dificulta a adsorção (CRUZ-LOPES, 2021).

A fim de estabelecer o pH mais adequado para a adsorção dos íons avaliados, foram realizados ensaios em pH 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 para cada um dos metais avaliados. Nessa faixa de pH encontram-se os valores específicos relatados por Sathasivam e Haris (2010) e por Aldawsari et. al (2017) como os ideais para cada um desses íons.

O ajuste do pH inicial de todos os meios foi realizado com soluções de bancada NaOH (1 M) e HCl (1 M).

O tempo de adsorção foi de 12 h para os três tipos de íons.

4.5. Ensaios cinéticos: determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo de adsorção

Para determinar o tempo final de adsorção (ou tempo de contato mais apropriado para o processo de adsorção) onde ocorre, teoricamente, o equilíbrio entre o adsorvato presente no meio líquido e o adsorvato retido no adsorvente, foram realizados ensaios cinéticos com meio aquoso contendo cada um dos íons avaliados e 6 g/L de farelo de pseudocaule de bananeira (CASQUEIRA, 2013).

O pH desses ensaios foi igual para todos os íons, sendo usado o pH específico mais apropriado para o processo estabelecido nos ensaios anteriores (item 4.4). Este procedimento foi realizado de maneira a favorecer o estudo da adsorção utilizando solução aquosa multimetálico (Ensaio E-I2, Tabela 2) e por entender que em um efluente típico de empresa galvânica esse tipo de situação é bastante comum.

O tempo de adsorção foi de 24h, sendo retiradas amostras a cada 2h de processo.

4.6. Ensaios com diferentes concentrações iniciais de adsorvente

A partir do tempo de contato estabelecido (item 4.5), o efeito da concentração de adsorvente foi determinado em ensaios sob as mesmas condições operacionais variando-se apenas as concentrações de farelo de pseudocaule em 2 g/L, 6 g/L, 10 g/L de acordo com os estudos de Lima (2016) e, de modo inédito neste trabalho, em 25 g/L e 50 g/L para se avaliar o efeito de altas concentrações de adsorvente na remoção dos metais.

4.7. Cálculo da capacidade e eficiência de adsorção

A capacidade de adsorção (q), expressa em massa de íons metálicos (mg) adsorvidos por massa seca de adsorvente (g), foi calculada de acordo com a Equação 6:

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \times V \quad (6)$$

Onde,

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

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

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

V – volume da mistura reacional (L)

A eficiência de adsorção (R), ou porcentagem de bioadsorção, dos íons presentes no meio reacional foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (7)$$

4.8. Ensaios de isotermas de adsorção

Esses experimentos foram planejados a fim de estabelecer as isotermas de adsorção para cada um dos íons avaliados. Essas isotermas foram comparadas com os conhecidos modelos de Langmuir (VISHAN et al., 2019) e Freundlich (KRAGOVIĆ et al., 2019) a fim de determinar a concentração de equilíbrio dos íons (C_E) e as capacidades máximas de adsorção (q_{max}).

Além da concentração de 50 mg/L de íons utilizada nos ensaios subsequentes, foram adicionadas as concentrações de 10, 100, 200 e 300 mg/L de maneira a determinar q_{max} de 10 g/L do adsorvente farelo de pseudocaule de bananeira em meio sintético conforme estabelecido nos ensaios descritos no item 4.6, para posterior reavaliação em efluente industrial a ser coletado para estudo de caso (caracterização, até então, desconhecida).

4.9. Métodos analíticos

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

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

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

$$\text{(Cobre): } Y=0,1197X + 0,4175 \text{ (R}^2 = 0,9271) \quad (8)$$

$$\text{(Zinco): } Y = 0,581X + 0,23 \text{ (R}^2 = 0,9813) \quad (9)$$

$$\text{(Ferro): } Y= 0,0988X + 0,1555 \text{ (R}^2 = 0,9904) \quad (10)$$

4.10. Ensaios de adsorção com efluente de indústria galvânica: estudo de caso

O efluente industrial foi obtido de uma empresa que realiza serviços de galvanoplastia e injeção de plástico em ABS localizada no município Guaramirim, região nordeste de Santa Catarina.

O processo empregado pela empresa que gentilmente cedeu o efluente, consiste na imersão de peças injetadas em uma série de banhos com soluções químicas. Segundo a empresa, as etapas do tratamento superficial envolvem, basicamente, um pré-tratamento químico (condicionamento, neutralização, reativação, ativação, aceleração e níquel químico) e deposição eletrolítica (cobre ácido, níquel brilhante, níquel semi brilhante e cromo decorativo), intercaladas por banhos de enxágues para evitar contaminação do banho a jusante.

Na etapa de decapagem, visando o reaproveitamento de peças galvanizadas, são utilizados os ácidos nítrico (HNO_3) e clorídrico (HCl). Para a decapagem e limpeza de gancheiras é empregado o hidróxido de sódio (NaOH). Esses decapantes, quando descartados, são misturados aos demais efluentes da área galvânicas.

Além dos íons metálicos, alguns reagentes químicos provenientes dos aditivos utilizados para ajuste de banhos podem estar presentes nesse tipo de efluente como, por exemplo, o carbonato de bário, utilizado esporadicamente no banho de cromo decorativo. Baixos teores de formaldeído e hipofosfito de sódio, provenientes dos aditivos utilizados no banho de níquel brilhante e níquel químico, respectivamente, bem como a poliacrilamida e o ácido adípico que são provenientes do polímero catiônico empregado na ETE podem, também, serem encontrados no efluente. Além do cloreto de paládio e de estanho que são provenientes do aditivo utilizado no banho ativador paládio (VIECELI et. al, 2019).

Cabe ainda ressaltar que, segundo a empresa utilizada no estudo de caso, normalmente, a fração do efluente proveniente do tanque de cromagem somente é misturado às frações dos demais tanques após tratamento prévio visando a redução de Cr^{+6} e Cr^{+3} .

O ponto de coleta das amostras para o estudo de caso foi indicado pela indústria como a mistura das diferentes frações de efluentes na tubulação existente na entrada da estação de tratamento. O volume máximo de amostra fornecida pela empresa foi de cinco litros.

4.10.1. Caracterização do efluente industrial

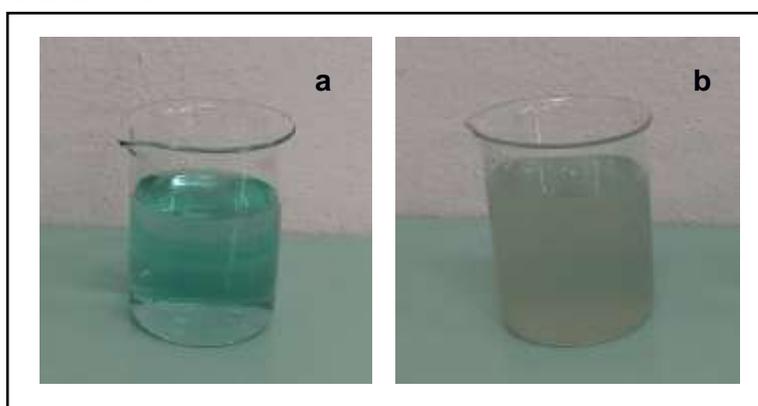
A amostra foi caracterizada pelas determinações dos seguintes compostos: ferro dissolvido, zinco, cobre dissolvido, níquel, cromo hexavalente e trivalente e boro.

A determinação da concentração dos metais foi realizada pelo Enry Lab Laboratórios de acordo com metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22ª Edição, Método 3500. Para as análises foram enviadas ao laboratório um volume mínimo de 50 mL/amostra.

4.10.2. Ensaio de adsorção com efluente industrial

Os ensaios de adsorção foram realizados sob as condições mais adequadas para o processo indicadas nos ensaios anteriores, colocando-se em contato 10 g de adsorvente (farelo de pseudocaule de bananeira) com 250 mL do efluente, sob agitação por 12 h. O pH do efluente industrial utilizado foi medido em 2,46. Após adição do farelo de pseudocaule de bananeira, foi feita a correção do pH para 5,0, assim como ocorreu nos demais experimentos avaliados.

Figura 9 – Aspecto do efluente industrial antes (a) e após (b) o ensaio de adsorção com farelo de pseudocaule de bananeira.



4.11. Caracterização do adsorvente após ensaios de adsorção

Após a utilização do adsorvente nos ensaios de adsorção com efluente industrial foi realizado o estudo de caracterização do produto final da adsorção a fim de indicar a destinação final do material.

A ABNT NBR 10.004:2004 estabelece a classificação e as definições para os resíduos sólidos (ABNT NBR 10.004:2004) em Resíduos Classe I – Perigosos e Classe II – Não Perigosos. De acordo com a referida norma, a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e a comparação dos constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Os resíduos sólidos gerados no processo de adsorção podem conter substâncias que lhe conferem periculosidade. A classificação do lodo será feita através dos ensaios de lixiviação conforme NBR 10005: 2004 (Procedimento para

obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos), que determinará se o resíduo sólido da adsorção (lodo) é perigoso ou não perigoso, comparando aos limites do anexo F da NBR 10.004. Caso o resíduo seja caracterizado como não perigoso, serão feitos ensaios de solubilização de acordo com a NBR 10006:2004 para classificá-lo em não inerte ou inerte, comparando ao anexo G da NBR 10.004.

4.11.1 Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Foram realizados ensaios de toxicidade aguda em soluções contendo o resíduo da adsorção (adsorvente com os metais pesados), utilizando como bioindicador o microcrustáceo *Daphnia magna*, conhecido popularmente como pulga d'água. Este microcrustáceo é indicado pela ABNT NBR 12.713:2004, como um organismo que pode ser usado para análise de toxicidade aguda em extratos solubilizados (NBR 10.004/2004).

Para a obtenção das soluções teste foram utilizadas 250 g de pseudocaule de bananeira filtrado obtido após os ensaios de adsorção com o efluente industrial. A amostra foi acondicionada em béquer de 1500 mL. Adicionou-se ao recipiente 1000 mL de água destilada e agitaram-se as amostras com bastão de vidro, em baixa velocidade, por 5 min⁻¹. Os frascos foram tampados e deixados em repouso por sete dias conforme descrito por Maia (2017). Após este período, as amostras foram filtradas a vácuo com filtro marca FilterPro®, porosidade de 0,45 µm e preservou-se o filtrado (solução-teste) em vidros de conserva. O filtrado obtido foi definido como o extrato solubilizado.

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado conforme a NBR 12713 utilizando o bioindicador *Daphnia magna*. Este ensaio consiste na exposição de indivíduos jovens (idade entre 6 e 24 horas de vida) a várias concentrações de soluções pré-estabelecidas do agente tóxico por um período de 48 h, com o objetivo de determinar a CE₅₀ - concentração que causa imobilidade de 50% dos organismos expostos.

Os testes foram realizados em quadruplicatas em tubos de ensaio de 15 mL contendo 10 mL de solução-teste de amostra, além do controle negativo (somente água do cultivo dos organismos) para a validade dos dados. Em cada tubo de ensaio foram inseridos cinco filhotes da *D. magna*, totalizando 20 organismos por amostra.

Os ensaios foram mantidos nas condições de $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em câmara incubadora, com fotoperíodo de 16h de luz e 8h escuro, com intensidade de 400 lux. A imobilidade e/ou letalidade foi observada após 48 horas.

Os resultados foram expressos em Fator de Diluição (FD), que equivale à menor diluição em que a imobilidade é superior a 10% e em CE_{50} , que indica a concentração que causa imobilidade a 50% dos organismos testados.

O parâmetro FD é utilizado para o enquadramento dos efluentes em Santa Catarina conforme a Tabela I do Anexo da Portaria nº 017/2002 do IMA.

Os resultados dos ensaios foram avaliados estatisticamente com o auxílio do software Trimmed Spearman-Kärber Method versão 1.5.

4.12. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi usada para identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente envolvidos no processo de adsorção. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho (PerkinElmer Frontier), utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , no laboratório da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Para a análise, foram coletadas amostras de farelo de pseudocaule de bananeira, antes e após o ensaio de adsorção com efluente industrial. As amostras foram previamente secas à 30°C por 24h e depois à 40°C por mais 2h para atenuação da banda OH devido à presença de água na amostra. Em seguida, as amostras foram espalhadas e colocadas em contato com a superfície do cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com diamante.

4.13. Análises estatísticas

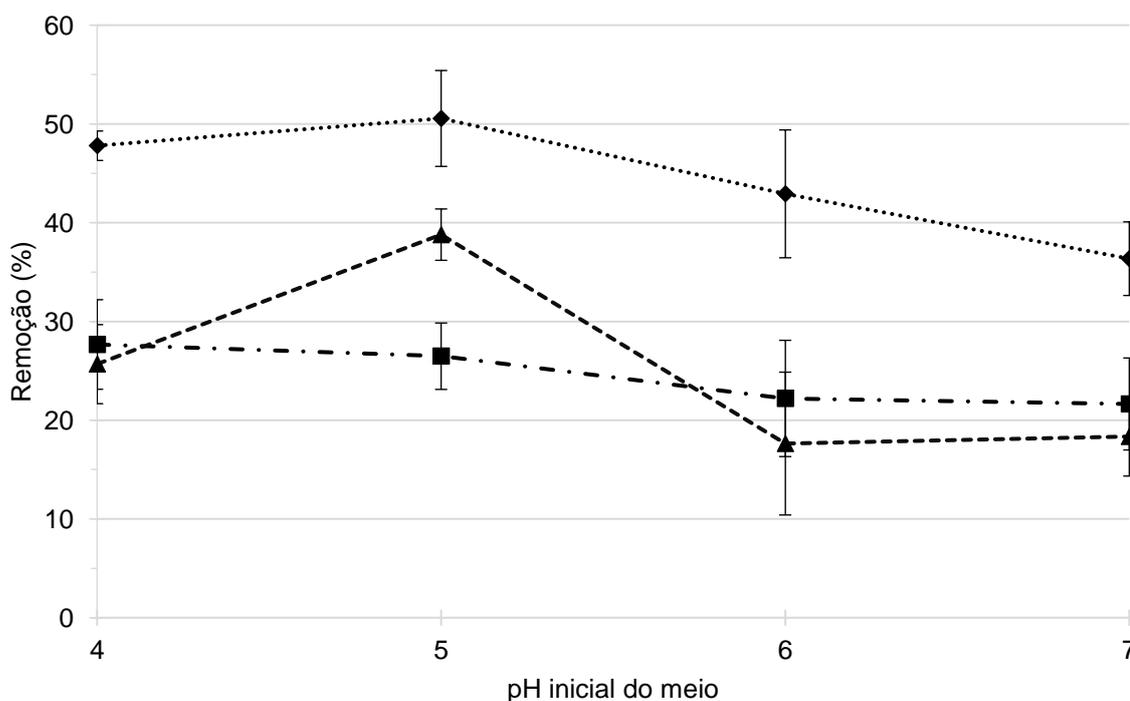
As diferenças observadas entre os resultados obtidos nos experimentos serão avaliadas pelo teste Q de Dixon e analisadas pelo método ANOVA com teste de Tukey para $P < 0,05$ empregando o programa computacional Origin 2018.

5. RESULTADOS

5.1. Avaliação do pH mais apropriado para o processo

A Figura 10 mostra a variação da quantidade adsorvida de cada íon metálico em função do pH inicial da solução pelo farelo de pseudocaule de bananeira (Ensaio I-1).

Figura 10 – Influência da variação de pH nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (---▲---), usando pseudocaule de banana como adsorvente. Os ensaios foram realizados com três repetições sob agitação a 100 rpm, 30°C, 12 horas de contato, com concentração de adsorvente de 6 g L⁻¹ e concentração metálica em torno de 50 mg L⁻¹.



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

Esses resultados estão de acordo com os citados na literatura (MOREIRA, 2010; SATHASIVAM e HARIS, 2010; ZHANG et. al., 2013).

Mahato et al. (2020) revisaram diversos estudos sobre a biossorção de metais, corantes e contaminantes emergentes usando resíduos de processamento de citros. Eles encontraram uma forte tendência de pH variando de 5,0 a 6,0 para as cascas de frutas na captação de metais pesados de valência igual a 2. Na literatura, é descrita uma redução dos íons hidrogênio na superfície do adsorvente, criando uma carga mais negativa em sua superfície e favorecendo a adsorção de sítios carregados positivamente na superfície do adsorvente nesse intervalo de pH (LASHEEN et al., 2017; PENG et al., 2017). Esse fenômeno também é atribuído ao fato de que íons de hidrogênio competem por locais de adsorção vagos de adsorventes em valores de pH mais baixos e os metais tendem a permanecer na solução na forma dissolvida, portanto, a adsorção no material vegetal é baixa em meios ácidos (NASIMA e IMRAN, 2020).

Segundo Moreira (2010), que empregou outro resíduo vegetal, a casca de noz pecã, na adsorção de níquel, esse comportamento também pode estar relacionado ao fato que na faixa de pH entre 5,0 e 6,0 se encontram os valores de K_{ps} (constante de dissociação) dos ácidos carboxílicos presentes da estrutura do biossorvente, ou seja, quando o pH do meio é próximo ao valor do K_{ps} ocorre uma maior dissociação desses ácidos, gerando dessa forma, uma maior quantidade de espécies (COO^-) responsáveis pela adsorção dos íons metálicos.

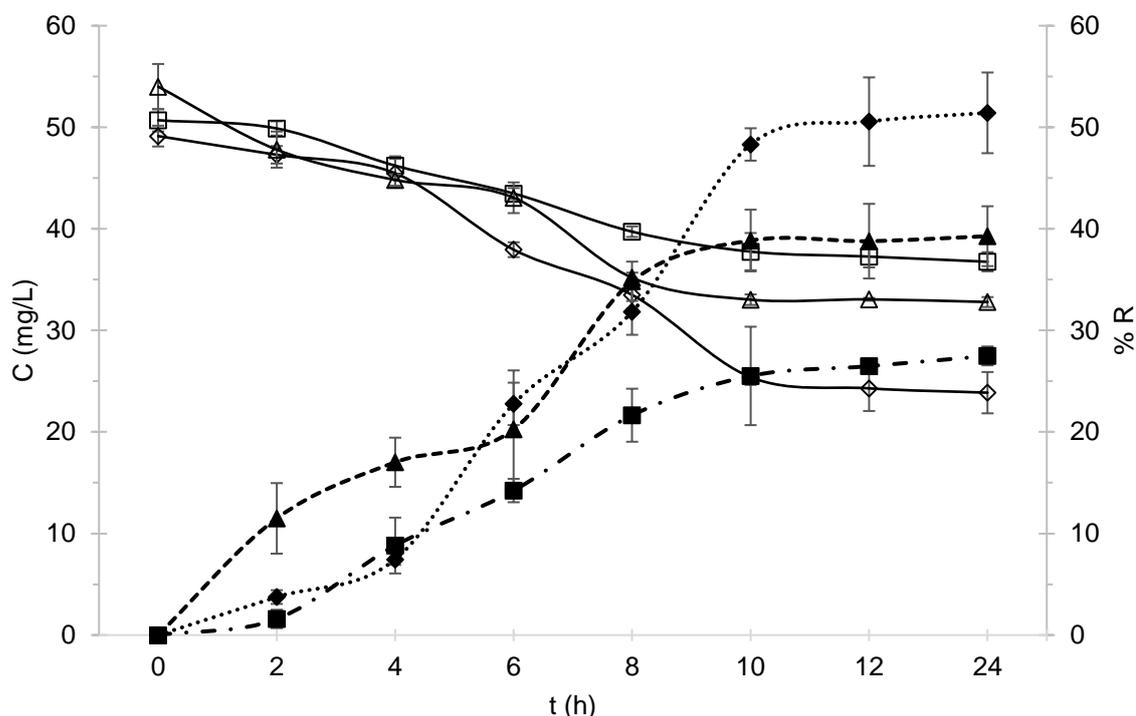
Zhang et al. (2013) explicam que uma diminuição na remoção de Zn^{2+} pelo adsorvente foi observada em valores de pH acima de 4,0. Em seu estudo utilizou casca de arroz na adsorção do metal e analisou que com o aumento do pH inicial acima de 4, houve mais quantidade de íons negativos e o Zn^{2+} foi cercado por ânions. Os experimentos foram realizados até o valor de pH de 6,0, uma vez que a precipitação do metal ocorreu em valores de pH mais elevados e interferiu no acúmulo ou deterioração da biomassa, segundo indicado no estudo.

Sendo assim, optou-se por utilizar os demais procedimentos experimentais em pH 5,0. É válido destacar que, como o objetivo deste trabalho é propor um adsorvente eficiente para redução de metais pesados de efluente industrial e possibilitar seu lançamento em corpos receptores em conformidade a legislação aplicável, o uso dessa faixa de pH facilitaria seu ajuste para o descarte final.

5.2. Determinação do tempo de contato mais apropriado para o processo

Após definido o pH ideal para a realização dos experimentos de adsorção para os íons metálicos Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} , fez-se o estudo do efeito do tempo de contato na adsorção, o qual está representado na Figura 11.

Figura 11 – Variação da concentração iônica (C) de íons Cu^{2+} (—■—), Zn^{2+} (—◆—) e Fe^{2+} (—▲—), em função do tempo de adsorção e respectivas eficiências de adsorção (%R) (Cu^{2+} (- · - ■ - · - · -), Zn^{2+} (····◆····) e Fe^{2+} (---▲---)).



Através da Figura 10, nota-se que os valores de eficiência de adsorção do pseudocaule de bananeira para os metais em estudo aumentam, à medida que aumenta o tempo de contato da biomassa com a solução do metal sob agitação, até próximo às 10h de operação, mantendo-se praticamente constantes a partir das 12h. Conforme Wu e colaboradores (2009), o aumento gradual da adsorção e, portanto, a obtenção do equilíbrio de adsorção, pode ser atribuído à transferência de massa limitada de moléculas adsorptivas do líquido para a superfície externa do adsorvente.

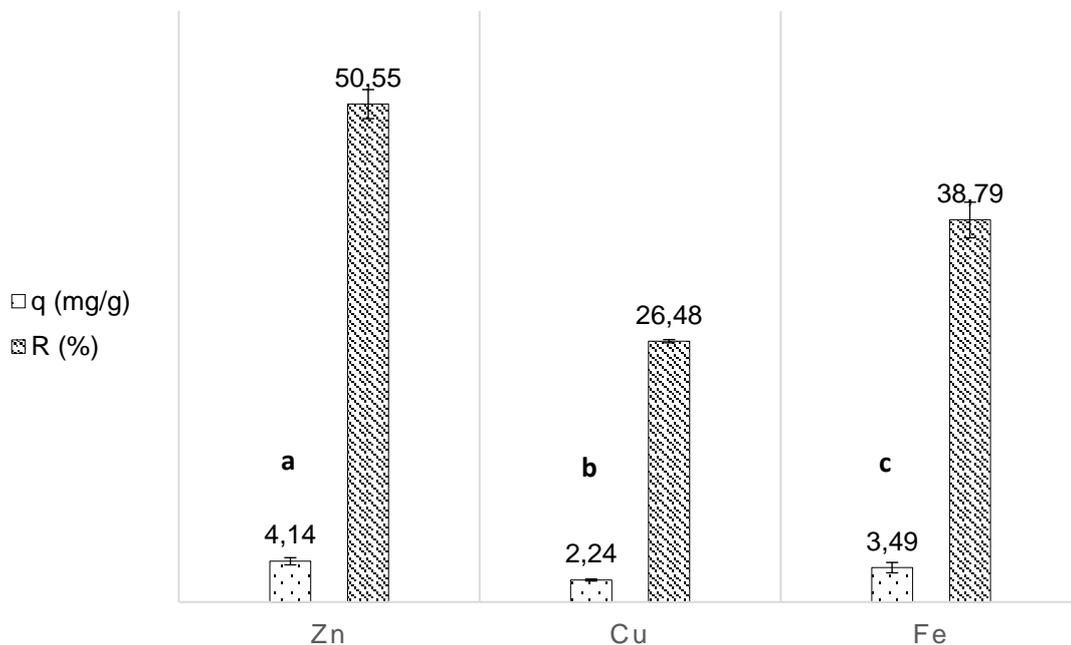
A partir desses resultados, ficou estabelecido o tempo máximo de 12h de contato entre adsorvente e adsorvato. Importante mencionar que o tempo de contato entre as duas fases (fase sólida - adsorvente e fase líquida fase - solução aquosa

contendo os íons metálicos estudados) necessário para atingir o estado de equilíbrio possui muita significância para o processo de adsorção, especialmente quando se busca a implementação deste processo para o tratamento de efluentes industriais. Nesse sentido, um tempo de contato longo pode aumentar os custos do processo de adsorção pelo resíduo agrícola, enquanto um valor muito baixo deste parâmetro pode levar a uma diminuição drástica na eficiência do processo (FERTU et al., 2022).

Analisando as curvas de adsorção da Figura 11 é possível observar que em $t = 12\text{h}$ a maior eficiência de adsorção do farelo de pseudocaule ocorreu com o Zn^{2+} com a remoção de $50,55 \pm 4,36\%$ do íon do meio aquoso. Respectivamente, esses valores foram de $26,48 \pm 0,08\%$ para o Cu^{2+} e de $38,79 \pm 3,67\%$ para o Fe^{2+} .

Os diferentes valores de R e as respectivas capacidades de adsorção alcançados para cada um dos adsorbatos avaliados, podem ser observados na Figura 12.

Figura 12 – Capacidade de adsorção (q) e Eficiência de remoção (R) de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{2+} , nos Ensaio I-2A, I-2B e I-2C no tempo de equilíbrio (12 h).



Outros trabalhos com emprego do pseudocaule de bananeira na adsorção de metais de soluções sintéticas têm recomendado o uso de diferentes formas de preparo do adsorvente com diferentes tempos de contato resultando em diferentes

porcentagens de remoção, porém com capacidade de remoção semelhantes conforme apresentado a seguir.

Sathasivam e Haris (2010) estudaram separadamente a adsorção de Cd (II), Cu (II), Fe (II) e Zn (II) com bioissorvente preparado a partir do pseudocaule de bananeira natural (sem tratamento) e modificado termica e quimicamente (com hidróxido de sódio, ácido acético glacial, anidrido acético, ácido sulfúrico, formaldeído, peróxido de benzoíla e ácido esteárico), e obtiveram maior taxa de remoção para os metais nos primeiros quinze minutos, atingindo o equilíbrio em uma hora de ensaio, independente do tratamento empregado ao adsorvente, não houve diferença significativa entre os bioissorventes testados, sendo que para o bioissorvente de pseudocaule de bananeira não tratado, as capacidades de adsorção de Cu(II), Fe(II) e Zn (II) foram, respectivamente, 2,39 mg/g, 2,42 mg/g e 2,18 mg/g. Ao empregar uma concentração inicial de íons metálicos de 10 mg/L, dosagem de adsorvente de 1 g/L, velocidade de agitação de 150 rpm, pH 5,0 e temperatura de 25 °C os autores alcançaram eficiência de remoção superior a 90%.

Yasim et al. (2016), por sua vez, verificaram o processo de adsorção dos metais pesados cobre, arsênio, zinco e chumbo por pseudocaule de bananeira. O adsorvente foi inicialmente seco ao ar por 4 a 5 horas, antes de ser mantido em forno por 24 horas a 50 °C, e em seguida foi moído e peneirado. O experimento foi conduzido em agitador orbital a 100 rpm, onde 50 mL de solução metálica de 5 ppm foram misturados com 2 g de adsorvente em frascos de 250 mL. Durante os ensaios para determinação do tempo de contato considerado ótimo, o pH da solução foi ajustado em 6,0 de acordo com ensaios prévios e o estado ótimo foi alcançado no tempo de 100 minutos, a partir do qual o processo de remoção de metais pesados não foi significativamente eficaz, pois o percentual de remoção dos metais estudados não variou, no caso do zinco e do arsênio apresentou redução do percentual de metal adsorvido, que pode indicar a ocorrência de um mecanismo de dessorção a partir deste momento.

Enquanto Xu et. al (2018) encontraram o tempo de equilíbrio próximo a 48 horas, no processo de adsorção de cromo hexavalente por carvão vegetal preparado a partir do pseudocaule de bananeira. O biocarvão de baixo custo foi preparado através de pirólise lenta de resíduos de pseudocaule de banana em diferentes temperaturas. Nos experimentos cinéticos, utilizaram o biocarvão preparado a 300°C,

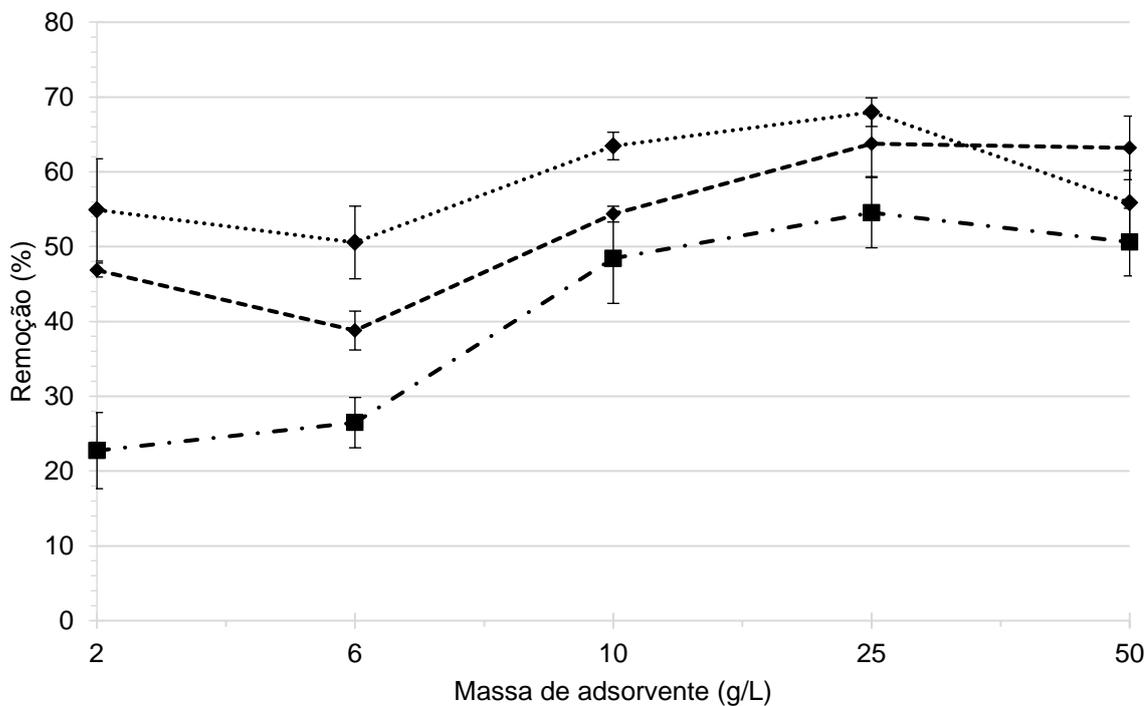
400°C, 500°C e 600°C foram misturados com solução de Cr(VI) em pH 2, respectivamente. As misturas foram agitadas por diferentes intervalos de tempo (0,5, 1, 2, 3, 5, 9, 13, 18, 24, 30, 36, 42 e 48 h). Os melhores resultados para adsorção de Cr(VI) foram obtidos pelos autores com o biocarvão preparado a 300 °C (identificado como BB300) com capacidade máxima de adsorção de 125,44 mg/g em pH 2 e temperatura de 25 °C.

Segundo discutido por Okieimen et al. (1985) e Ricordel et al. (2001) citado por Sathasivam e Haris (2010), a intensidade de adsorção dos íons metálicos pode ser atribuída a seis fatores: (i) a diferença no tamanho iônico dos metais, (ii) a natureza e distribuição de grupos ativos no biossorvente, (iii) o modo de interação entre os íons metálicos e o biossorvente (iv) energia de hidratação, (v) mobilidade iônica e (vi) coeficiente de difusão.

5.3. Efeito da concentração de adsorventes

O estudo da variação da concentração de adsorvente é importante para se otimizar a adsorção sem que ocorra um uso desnecessário de material. A Figura 13 apresenta os valores das porcentagens de adsorção para cada massa de pseudocaule de bananeira para os metais avaliados.

Figura 13 - Influência da variação da concentração de adsorvente nos ensaios individuais de adsorção de íons Cu^{2+} (- · - ■ - · -), Zn^{2+} (····◆····) e Fe^{2+} (---▲---), usando pseudocaulé de bananeira como adsorvente. Os ensaios foram realizados com três repetições sob agitação a 100 rpm, 30°C, 12 horas de contato, com concentração metálica de cada metal em torno de 50 mg L⁻¹.



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

Putra et al. (2014) relatam que essa condição está relacionada à alta probabilidade de colisão de íons metálicos com a superfície do biossorvente e também à alta taxa de difusão de íons de metais pesados na superfície do biossorvente. Em seu estudo, os autores verificaram que a quantidade de íons metálicos adsorvidos por serragem de coqueiro, bagaço de cana-de-açúcar e casca de ovo durante a adsorção de íons metálicos Pb(II), Cu(II) e Zn(II), foi proporcional ao aumento da concentração inicial de metal. No estudo, as capacidades máximas de adsorção estimadas para Cu(II), Pb(II) e Zn(II) foram 3,89, 25,00 e 23,81 mg/g para serragem de coqueiro, 34,48, 90,90 e 35,71 mg/g para casca de ovo, e 3,65, 21,28 e 40,00 mg/g para bagaço de cana de açúcar, respectivamente. Os resultados demonstraram a eficiência de remoção percentual de 96,23%, 94,23% e 89,34% para chumbo, cobre e zinco,

respectivamente, na dosagem ideal. Sendo a dosagem de adsorvente igual a 0,8 g/L usada como dosagem operacional para o restante dos experimentos no estudo citado.

Os autores explicam que uma quantidade significativa de íons metálicos adsorvidos em alta concentração inicial de metal pode estar relacionada à alta probabilidade de colisão entre íons metálicos com a superfície biossorvente, bem como à alta taxa de difusão de íons metálicos na superfície biossorvente (PUTRA et al., 2014).

Conforme Figura 13, pode-se observar que a quantidade adsorvida por grama de material adsorvente está inteiramente relacionada à concentração inicial da solução, até se atingir uma condição em que não há mais a presença de sítios disponíveis para a adsorção dos íons metálicos (WANG, T. et al., 2018). Porém, à medida que foi utilizada maior dosagem de adsorvente, a capacidade de adsorção é afetada, visto que é dependente da concentração de adsorvente usada.

Considerou-se que a escolha da concentração de 25 g/L de adsorvente, pouco afetaria na remoção final, sendo alcançadas eficiências de remoção de $54,54 \pm 4,70\%$ para Cu^{+2} , $67,97 \pm 1,92\%$ para Zn^{+2} e $63,75 \pm 4,39\%$ para Fe^{+2} nos Ensaio I-3A₄, I-3B₄ e I-3C₄, respectivamente. Enquanto foram obtidas eficiências de $48,43 \pm 6,02\%$ para Cu^{+2} , $63,45 \pm 1,84\%$ para Zn^{+2} e $54,34 \pm 1,05\%$ para Fe^{+2} em meio sintético contendo 10 g/L do adsorvente (Ensaio I-3A₃, I-3B₃ e I-3C₃) nas mesmas condições de meio.

Outro ponto a ser avaliado é que se observou em concentrações elevadas de adsorvente, a solução aquosa na mistura com os íons metálicos apresenta aspecto pastoso.

Sabe-se que quanto maior a viscosidade de uma mistura maior será a sua resistência à movimentação. Ademais, a viscosidade do lodo também pode ser utilizada para identificar o surgimento de problemas de formação de depósitos e entupimento da tubulação devido remoção posterior do lodo formado do tanque de mistura para promoção da separação. Assim, com o objetivo de avaliar se eventualmente o uso de maiores quantidades de adsorvente poderiam exigir demasiado gasto de energia ou o uso de equipamento especiais para promover a homogeneidade da mistura adsorvente/efluente foi realizada a determinação da

viscosidade do efluente acrescido de pseudocaule de bananeira na concentração de 10 g/L.

Essa análise foi realizada no laboratório de materiais da Univille, o equipamento utilizado foi o viscosímetro Brookfield, modelo DV-III, spindle 2, 30 rpm, 25°C.

A amostra analisada apresentou viscosidade do fluido de 1,2 Pa.s. Como comparação, verifica-se que a viscosidade de fluidos líquidos como a água destilada e o esgoto doméstico apresentam viscosidade em torno de 0,9 Pa.s, segundo Rodrigues et al. (2010). Acredita-se que esse maior valor de viscosidade do efluente industrial em comparação à água exigirá um maior consumo de energia para homogeneização a mistura mas não acarretará em entupimento de tubulações com escoamento forçado.

Sendo assim, a fim de alcançar o valor máximo de capacidade de adsorção, optou-se por realizar os demais experimentos na concentração de 10 g/L.

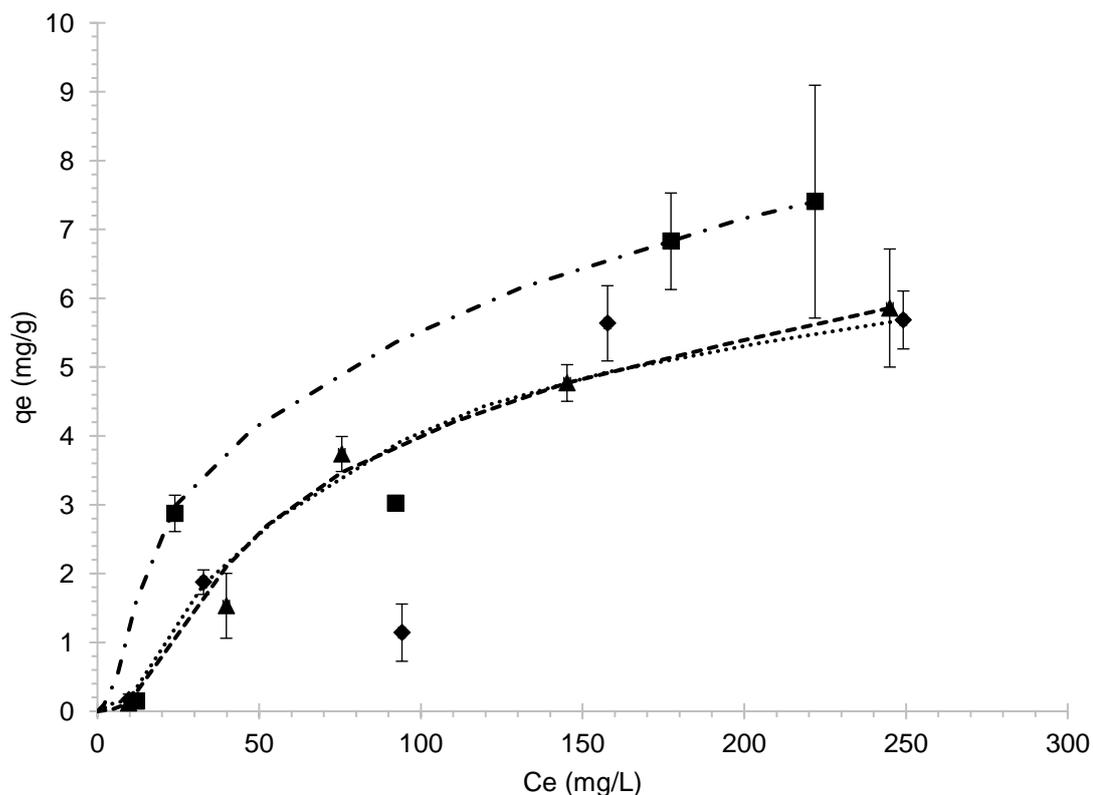
5.4. Isotermas de adsorção

A Figura 14 mostra a adsorção dos metais ferro, zinco e cobre pelo adsorvente preparado a partir do pseudocaule de bananeira.

De acordo com a Figura 14, notou-se que quando a concentração de metal na solução era baixa a quantidade adsorvida foi mínima, por outro lado, com o aumento da dosagem de metal observou-se um aumento da quantidade adsorvida. Isso pode ter ocorrido pois havia mais cátions de metal para cada sítio ativo na superfície do adsorvente, fazendo com que esses sítios fossem cada vez mais ocupados pelas moléculas dos metais.

Figura 14 – Isoterma de equilíbrio de adsorção de Cu^{2+} (- • - ■ - • -), Zn^{2+} (••••◆••••) e Fe^{2+} (--- ▲---) em pseudocaule de banana. Concentração de equilíbrio (C_e) versus Capacidade de adsorção de equilíbrio (q_e). Os ensaios foram realizados com três repetições sob agitação a

100 rpm, 30°C, com concentração metálica variando de 10 a 300 mg L⁻¹, 12 horas de contato e com concentração de 10 g L⁻¹ de adsorvente por volume de solução metálica.



Segundo a inclinação inicial das curvas, a isoterma de Fe⁺² pode ser descrita como tipo L2, já as isotermas encontradas para Cu⁺² e Zn⁺² se assemelham mais com o tipo S2. A primeira se caracteriza devido a boa afinidade entre o adsorvato e a superfície do sólido, portanto, descreve um processo de adsorção favorável, em que a velocidade da remoção da espécie metálica da solução depende da disponibilidade de sítios livres na superfície do sólido até que se atinja um ponto de saturação (Fungaro, 2009). Já as isotermas do tipo S, indicam que no início do processo a adsorção é pouco favorável, porém, à proporção que mais adsorvatos são adsorvidos no material, se tornará mais fácil a remoção dos demais. Segundo esse tipo de

isoterma, algumas vezes também pode ocorrer uma adsorção cooperativa, isso quer dizer que pode formar mais de uma camada de adsorção (SANTOS, 2014).

O que também corrobora com o modelo proposto por McCabe et al. (1993), visto que em virtude da forma geral das curvas, as isotermas obtidas para os íons metálicos em estudo podem ser consideradas favorável.

As isotermas de adsorção linearizadas em sistema monoelementar, de Langmuir e de Freundlich, dos íons metálicos estudados, são mostrados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Isotermas de Langmuir linearizadas para adsorção de íons Cu^{2+} (- • - • -), Zn^{2+} (•••♦•••) e Fe^{2+} (---▲---) (Ensaio I-4).

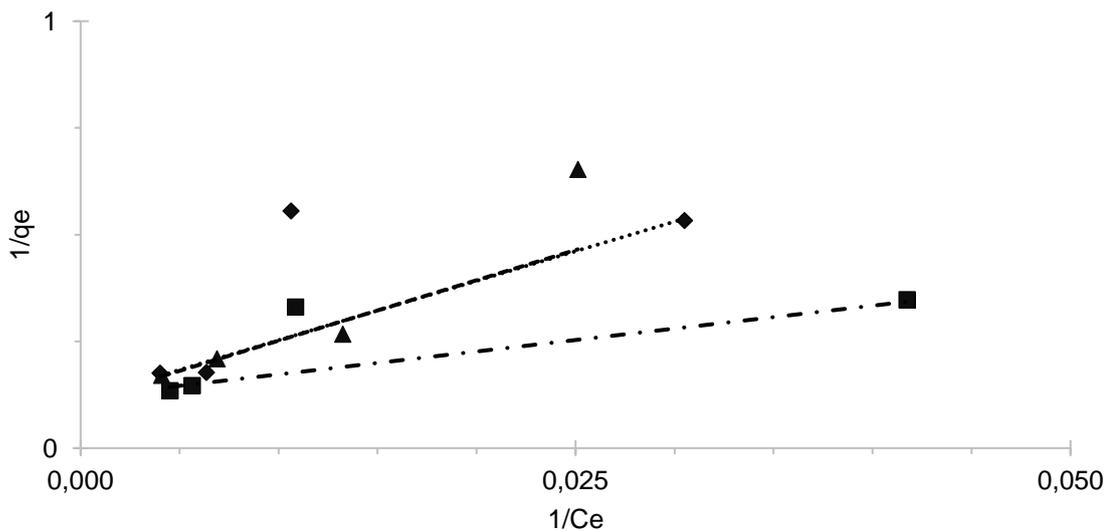
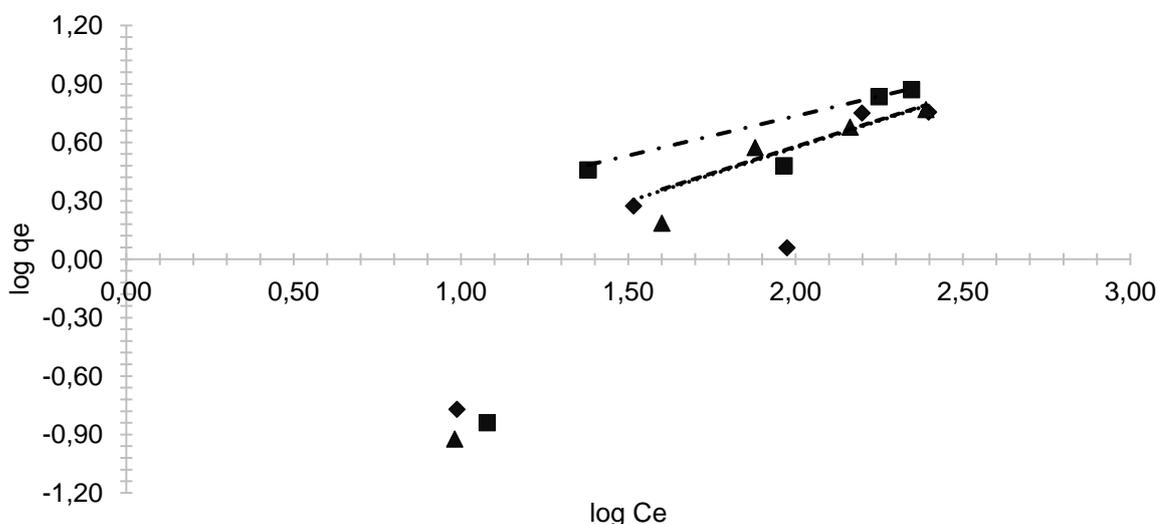


Figura 16 – Isotermas de Freundlich linearizadas para adsorção de íons Cu^{2+} (- • - • -), Zn^{2+} (•••♦•••) e Fe^{2+} (---▲---) (Ensaio I-4).



Os parâmetros das equações linearizadas dos modelos de Langmuir e Freundlich permitem identificar o mecanismo de adsorção ocorrido no processo, propriedades de superfície e afinidade adsorvente e podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação dos parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich para a adsorção de cobre, zinco e ferro por pseudocaule de bananeira.

Íon metálico	Langmuir				Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/g)	R_L	R^2	K_f (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
Zn II	8,780	1,5823	0,06715	0,9979	0,03101	0,9857	0,8818
Cu II	9,074	0,3608	0,2483	0,9848	0,0569	2,04123	0,9705
Fe II	8,389	0,6412	0,1467	0,9957	0,0160	0,8799	0,8692

Conforme observado na Tabela 3, os coeficientes de determinação para os dados de Langmuir (R^2) foram superiores aos observados para o modelo de Freundlich. Desse modo, é possível supor que o comportamento de adsorção dos

metais no pseudocaule de bananeira pode ocorrer em uma única camada (monocamadas), sem interação entre os íons adsorvidos (ZHANG et al., 2015).

Uma vez que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, serão discutidos a seguir os valores de seus parâmetros.

Os valores de $q_{máx}$ para as soluções metálicas contendo zinco, cobre e ferro, mostram, respectivamente, capacidades máximas de adsorção de 8,78 mg/g, 9,1 mg/g e 8,40 mg/g. Avaliando-se apenas esta constante, aponta para a seguinte seletividade do pseudocaule de bananeira em relação aos metais em estudo, $Cu(II) > Zn(II) > Fe(II)$.

Com relação à constante b , constante de Langmuir relacionada à afinidade dos sítios ativos e à energia de adsorção, apresentou os valores de 1,58 mg/L, 0,36 mg/L e 0,6412 para o zinco, cobre e ferro, respectivamente. Estes resultados apontam, que os valores de b independem da preferência de adsorção $q_{máx}$. Valores maiores de b indicam que a formação do complexo adsorvato/adsorvente ocorre com interações mais fortes (GUPTA E BHATTACHARYYA, 2008; SORDO FILHO, 2015). Contudo, essa característica não resultou em maior eficiência e capacidade de remoção iônica desses íons em comparação ao Cu^{+2} , conforme demonstrado na Figura 11.

Assim como os perfis das isotermas obtidas (Figura 10), o parâmetro R_L indicou que o processo de adsorção entre os íons metálicos e o pseudocaule de bananeira é favorável, visto que está na faixa $0 < R_L < 1$.

A Tabela 4 apresenta um resumo de diversos adsorventes já estudados para remoção dos metais Zn^{+2} , Cu^{+2} e Fe^{+2} , comparando-os em termos de remoção, capacidade, pH e tempo ideais de processo, além das concentrações testadas. Em comparação com outros adsorventes naturais, pode-se dizer que o pseudocaule de bananeira testado apresenta boa capacidade de adsorção dos metais em questão, principalmente em relação ao Zn^{2+} que foi o cátion adsorvido que mais se destacou no uso da biomassa deste resíduo agrícola.

Vale ressaltar que neste estudo optou-se por empregar o farelo do pseudocaule de bananeira na forma natural, sem nenhum tipo de tratamento, visando à utilização de um resíduo agroindustrial com um custo operacional relativamente baixo.

Tabela 4 – Comparação da eficiência de remoção da concentração (R) e capacidade de adsorção (q) dos íons Cu^{+2} , Zn^{+2} e Fe^{+2} com alguns resíduos agrícolas registrados na literatura.

Adsorvente	C_o (mg/L)	X (g/L)	pH	Tempo	R (%)			q Langmuir (mg/g)			Autor
					Zn	Fe	Cu	Fe	Cu	Zn	
Pseudocaule de bananeira (desidratado, farelo)	50-300	10	5,0	12 h	36,40	33,09	54,53	9,10	8,40	8,78	Este trabalho
Pseudocaule de bananeira in natura	10	-	5,0	60 min	-	-	-	2,42	2,39	2,18	Shatasivam & Haris (2010) ¹
Pseudocaule de bananeira pré-tratado com ácido sulfúrico	10	-	5,0	60 min	-	-	-	2,45	2,44	2,25	Shatasivam & Haris (2010) ¹
Pseudocaule de bananeira (desidratado, farelo)	-	-	6,0	100 min		95,8	97,24		1,03	1,04	Yasim et. al (2016)
Cinza de casca de banana	-	-	4,0	5 min.			-		49,5		Li et al. (2016)
Casca de laranja quimicamente modificada	50	-	5,5			-	-		70,73	56,18	Feng & Guo (2012)
Casca de arroz (cru)	25-500	10	6,0	180 min.		-			2,95		Aydin et al. (2008)

Casca de trigo (cru)	25-500	10	6,0	180 min.		-			17,42		
----------------------	--------	----	-----	----------	--	---	--	--	-------	--	--

¹O autor apresentou somente os valores de q_e para estes ensaios.

5.5. Ensaio com efluente industrial

Os resultados obtidos na caracterização do efluente oriundo da linha de banhos de metais da indústria de galvanoplastia de plásticos, bem como após tratamento de adsorção com farelo de pseudocaule, são apresentados na Tabela 5. A fim de avaliar a potencialidade do uso deste adsorvente no tratamento do efluente é, também, mostrado na referida tabela os limites máximos de concentração dos íons metálicos preconizados pela Resolução federal CONAMA 430/2011 e pela Resolução estadual CONSEMA n° 181/2021.

Tabela 5 - Caracterização do efluente industrial antes e após os ensaios de adsorção.

Metal	Concentração inicial (mg/l)	Concentração final (mg/l)	Limite para lançamento	
			CONAMA 430/2011	CONSEMA 181/2021
Cobre dissolvido	550,000	231,667	1	0,5
Zinco	1,600	1,193	5	1
Ferro dissolvido	5,470	3,67	15	N.D.
Boro	<3,000	N. D.	5,0	N.D.
Níquel	N. D.	0,541	2,0	1,0
Cromo hexavalente	<0,050	N. D.	0,1	0,1
Cromo trivalente	77,310	70,60	1,0	N.D.

N.D. = Não definido.

O pH do efluente industrial coletado foi 2,46, corrigido para 5,0 com NaOH 1 M após da adição do farelo de pseudocaule de bananeira.

A caracterização preliminar do efluente coletado na empresa revelou a presença dos íons cobre, cromo trivalente, níquel, zinco e ferro.

Por se tratar de efluente de indústria que trabalha quase que exclusivamente com peças de ABS, não era esperado a presença de ferro e zinco, que segundo Pereira (2008) e Pontes (2016) são típicos de efluentes gerados no tratamento de peças metálicas. Contudo, em função das suas baixas concentrações, podem ser considerados como contaminantes do meio, provenientes das matérias primas e/ou de equipamentos e acessórios empregados nos banhos galvânicos.

A eficiência de adsorção de Cu^{2+} no efluente foi de 57,9% após 12 h de tratamento com 10 g/L de adsorvente. A presença de outros íons metálicos no meio

como cromo trivalente e níquel (concentração inicial não determinada em função do baixo volume de amostra coletada) podem ter competido com o cobre e impedido uma maior eficiência. Esse tipo de competição é corroborada por resultados obtidos por alguns pesquisadores. Srivastava et al. (2008) e Pigatto (2018), ao estudarem a adsorção de metais em sistemas multimetálicos verificaram que a presença de íons na solução reduziu a remoção desses metais do meio devido à adsorção competitiva dos contaminantes. Pigatto (2018) utilizou em seu trabalho mistura multicomponente de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} com 25 mg.L^{-1} de cada metal na adsorção por coco de Jerivá, concentração que segundo descrito no seu estudo foi escolhida para garantir a solubilidade dos metais. Enquanto Srivastava et al. (2008) avaliou um sistema binário composto por íons cádmio e níquel em que variou as concentrações destes metais na solução. Foi observado pelos autores que a afinidade do adsorvente obtido a partir da casca de arroz, foi maior para os íons Ni (II) do que para o Cd(II).

Relatos na literatura (SHEN; DUVNJAK, 2010; PIGATTO, 2018) têm afirmado que íons metálicos tem maior adsorção em sistemas multicomponentes quando contém elétrons desemparelhados na sua distribuição eletrônica, pois são mais facilmente atraídos pelo campo elétrico do adsorvente. Exemplo disto são os íons de cobre em comparação aos íons de cádmio e chumbo, que possuem elétrons emparelhados. Elétrons desemparelhados também são encontrados nos íons de Cr^{+3} , Zn^{+2} e Ni^{+2} , dentre outros.

Conforme BUENO et al. (2008) apud PIGATTO (2018), a ordem de preferência para captação as propriedades físico-químicas dos íons metálicos são fatores que interferem na preferência de ligação de íons metálicos no adsorvente. Pois, devido às interações químicas entre espécies de íons metálicos em misturas de múltiplos componentes, o componente que possui maior afinidade será prontamente adsorvido nos locais de adsorção disponíveis. Assim, a maior eletronegatividade do níquel, seguido do cobre, em comparação aos demais íons metálicos também influencia no processo de adsorção.

Mesmo com uma eficiência de 57,9% na remoção de íons de cobre inicialmente presentes no efluente, a sua concentração final após tratamento foi de $231,67\text{ mg/L}$; valor bem acima do máximo exigido pelas duas resoluções consideradas (CONAMA 430/2011 e CONSEMA 181/2021). O mesmo ocorreu com o cromo trivalente cuja

concentração final de 70,60 mg/L excedeu o limite máximo de 1 mg/L preconizado em resolução federal. Os demais íons analisados, com exceção do zinco, apresentaram concentrações abaixo dos limites exigidos para lançamento do efluente em corpos hídricos receptores.

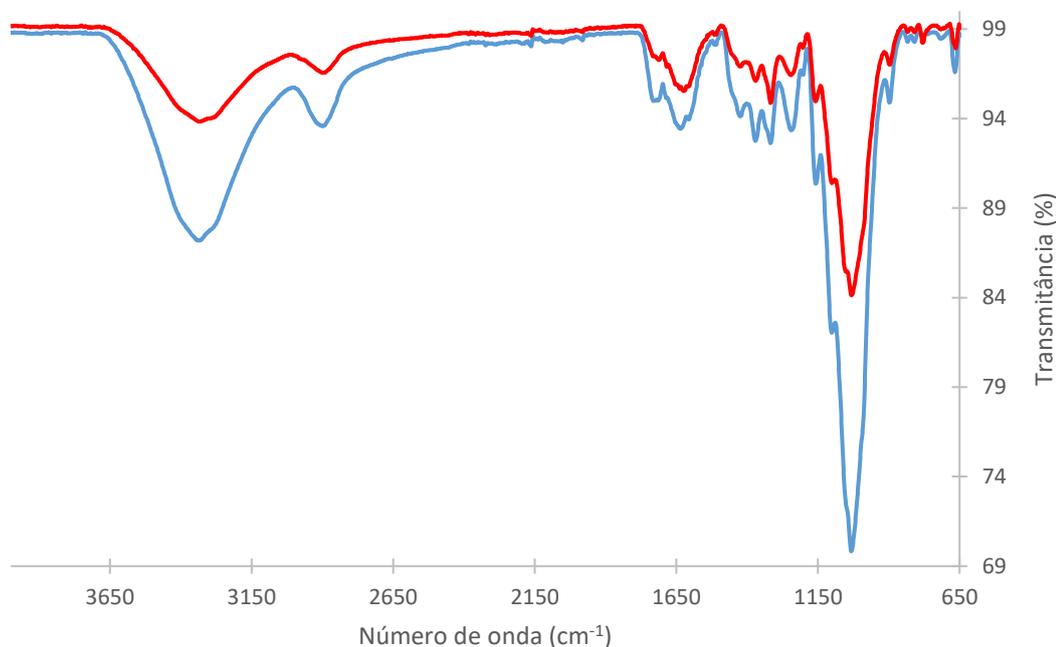
Em função disto, o uso apenas do adsorvente na concentração empregada de 10 g/L não pode ser indicada como único tratamento desse tipo de efluente. Mesmo utilizando maiores concentrações de adsorvente (item 5.3) não foi possível observar um aumento significativo ($p < 0,05$) na eficiência de remoção dos íons metálicos estudados. Ficando claro, assim, que a alternativa do uso de maior quantidade de adsorvente não resolveria o problema do não atendimento as resoluções ambientais consideradas.

O aproveitamento do resíduo pseudocaule de bananeira no tratamento de efluentes galvânicos, ou de outras empresas que geram este tipo de efluente, pode ser, contudo, indicado como um tratamento complementar ou preliminar. O modo de aplicação mais adequada deste adsorvente (processo descontínuo ou contínuo, uso de leito fixo ou fluidizado, com agitação ou sem agitação do meio, com fluxo ascendente ou descendente, dentre outras alternativas), que pode contribuir com o aumento da sua eficiência de adsorção, precisa ser ainda estabelecida em estudos futuros.

5.6. Análise da dos grupos químicos presentes na superfície do adsorvente

A Figura 17 apresenta os espectros FTIR/ATR da superfície do farelo de pseudocaule de bananeira antes e após o processo de adsorção.

Figura 17 – Espectro de infravermelho do farelo de pseudocaule de bananeira antes (—) e após (—) o ensaio de adsorção com efluente industrial.



No espectro do adsorvente logo após o contato com o efluente industrial (t_0) (Figura 16), observa-se uma ampla banda de absorção na região entre 3100 e 3.700 cm^{-1} , com pico em 3336,52 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos grupos hidroxilo e amino, cujos picos característicos estão entre 3200-3600 cm^{-1} (estiramento H–O) e 3300-3500 cm^{-1} (estiramento N–H), respectivamente (Wu et al. 2012) e estão associados as estruturas da celulose, hemicelulose e lignina (RIPARI, 2017). O pico observado em 1317,24 cm^{-1} representa a banda de vibração do CO^- em grupos iônicos carboxílicos (LASHEN et al. 2011). Também é possível observar pico a 1624,69 cm^{-1} , sendo característico das ligações duplas $\text{C}=\text{C}$, encontradas na estrutura da lignina (SKOOG et al., 2006). O pico observado a 1031,58 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ de grupos carboxílicos (FONTANA et al. 2016).

Conforme discutido acima, o espectro de adsorção na região do infravermelho confirmou a presença dos principais grupos funcionais disponíveis nas superfícies de pseudocaule de bananeira de acordo com a composição apresentada por Ripari (2017), que é rico em lignina (35-45%) e celulose (23-43%).

Segundo MICHALAK (2018), o FTIR pode ser utilizado para determinar mudanças na frequência de vibração de grupos funcionais de adsorventes, indicando quais grupos participaram da adsorção.

A partir da Figura 16 é pode-se observar que o adsorvente obtido depois do ensaio de adsorção com efluente industrial apresentou uma transmitância (%) menor do que o farelo de pseudocaule analisado antes do ensaio de adsorção, o que poderia justificar a interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes no adsorvente, especialmente os grupos hidroxila e carbonila, assim como descrito na literatura (PUTRA et al., 2014; SILVA, 2019).

A Tabela 6 apresenta comparação entre os principais comprimentos de ondas observados na superfície do farelo de pseudocaule de bananeira, antes e após o ensaio de adsorção com efluente industrial.

Tabela 6 – Características espectrais do FTIR realizados nas amostras de farelo de pseudocaule de bananeira antes e após o ensaio de adsorção com efluente industrial.

Frequência no infravermelho das bandas (cm ⁻¹)		Atribuição de picos para grupos funcionais
Antes da adsorção	Após adsorção	
3346	3321	Picos característicos do estiramento vibracional O-H e N-H em amidas secundárias
1033	1032	Pico atribuído ao estiramento da ligação C–O de grupos carboxílicos

5.7. Classificação ambiental do resíduo após ensaios de adsorção

5.7.1. Extratos lixiviado e solubilizado

Os resultados das análises do extrato lixiviado e do extrato solubilizado da amostra de farelo de pseudocaule de bananeira, coletada após o ensaio de adsorção com efluente industrial, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração de metais do lixiviado do adsorvente após o ensaio de adsorção com efluente industrial.

Parâmetro	LIXIVIADO (mg/L)		SOLUBILIZADO (mg/L)	
	Concentração	NBR 10.004	Concentração	NBR 10.004
Alumínio	-	-	0,70	Até 0,2
Arsênio	<0,010	Até 1,0	-	-
Bário	<0,010	Até 70,0	-	-
Cádmio	<0,020	Até 0,5	-	-
Chumbo	0,14	Até 1,0	0,136	Até 0,01
Cianetos	-	-	<0,001	Até 0,07
Cloretos	-	-	164,90	Até 250,00
Cobre	-	-	33,80	Até 2,0
Cromo	6,0	Até 5,0	18,64	Até 0,5
Fenóis	-	-	2,74	Até 0,01
Ferro	-	-	5,12	Até 0,3
Fluoreto	9,35	Até 150,00	-	-
Manganês	-	-	9,84	Até 0,1
Mercúrio	-	-	<0,001	Até 0,001
Nitrogênio de Nitrato	-	-	120,00	Até 10
Prata	-	-	<0,05	Até 0,05
Selênio	-	-	<0,01	Até 0,01
Sódio	-	-	123,80	Até 200
Sulfato	-	-	1.070,00	Até 250
Surfactantes iônicos	-	-	1,78	Até 0,5 mg/L
Zinco	-	-	0,57	Até 0,5 mg/L

Verifica-se dos resultados obtidos pela análise do extrato lixiviado do lodo estudado, a presença de cromo acima dos limites máximos estabelecidos na referida norma técnica, que indica que estas amostras de lodo apresentam um resíduo com características de periculosidade (resíduo Classe I). Os demais parâmetros quantificados no ensaio de lixiviação encontram-se de acordo com os limites estabelecidos, não excedendo as concentrações máximas para o extrato lixiviado, estabelecidas pela ABNT NBR 10.004:2004, para este ensaio.

Neste sentido, de maneira análoga, é possível dizer que caso o efluente da indústria estudada fosse isento deste metal (cromo), a classificação do resíduo seria como não-perigoso.

Quanto aos resultados da amostra solubilizada, esta apresentou valores acima dos limites da NBR 10.004 para alumínio, chumbo, cobre, cromo, fenóis, ferro, manganês, nitrato, sulfato, surfactantes iônicos e zinco. Salienta-se que a amostra solubilizada é usada para verificação com relação à classificação em não inerte ou inerte, quando classificados em resíduos Classe II.

Os resíduos podem apresentar periculosidade em função das suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, mas também podem ter alguma toxicidade, por conta de um efeito adverso em função de sua interação com o organismo. Nesse sentido, foi realizada a avaliação de toxicidade através de ensaio agudo com o organismo *Daphnia magna* conforme discutido no item 5.8.2.

5.7.2. Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

A tabela 8 apresenta os resultados do ensaio de toxicidade aguda realizado para *Daphnia magna* com o solubilizado do adsorvente preparado conforme descrito em 4.11:

Tabela 8 – Testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Fator de diluição (%)	Nº de organismos-teste mortos/imobilizados nos ensaios em quadruplicata			
50%	5	5	5	5
25%	5	5	5	5
10%	5	5	5	5
5%	4	2	1	1
1%	0	1	0	2
CE₅₀	4,43%			

A NBR 12713, considera que um ensaio agudo será válido somente quando apresentar no controle um número de imobilidade dos organismos submetidos ao teste menor que 10%. No presente trabalho, todos os organismos testados estavam vivos e apresentavam mobilidade no controle, atendendo a norma.

Os resultados expressos em CE_{50} , concentração efetiva inicial que causa efeito em 50% dos organismos, indicam que a concentração letal para 50% dos organismos seria 4,43% considerando-se um intervalo de confiança de 95%.

Ainda, considerando a Tabela 1 do anexo da Portaria nº 017/2002 (Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA), verifica-se que a amostra não atende ao fator de diluição de 6,25% ($FD = 16$) estabelecido para a categoria de galvanoplastia.

O ensaio apresentou imobilidade superior a 10% dos organismos-teste para todas as diluições.

Os resultados obtidos com o teste de toxicidade aguda indicam que seriam necessários alguns cuidados para a destinação final do resíduo (adsorvente), já que o mesmo apresentou toxicidade aguda para o organismo aquático *Daphnia magna*, o que poderia prejudicar o meio ambiente devido a impactos na água, solo e organismos vivos. Além disso, deve-se considerar as concentrações dos metais presente no resíduo que lhe configuram características de periculosidade conforme NBR 10004. Sendo assim, a utilização do pseudocaule de bananeira para adsorção de metais de efluentes em uma aplicação em larga escala dependerá de uma análise econômica do processo, na qual deverá ser considerado o custo de disposição do resíduo gerado, bem como do mecanismo de acumulação do metal.

O processo mais comumente empregado para a disposição do lodo de estações de tratamento de efluentes são os aterros industriais. Porém alguns pesquisadores estão propondo outras alternativas para a eliminação destes resíduos sólidos que se baseiam em métodos destrutivos de recuperação (BĂDESCU et al., 2018; SANTOS et al., 2019), como dissolução ácida ou básica e incineração controlada deste material, visando a obtenção de uma cinza rica em metais pesados, passível de reaproveitamento em novos processos.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- Na faixa de pH 4,0-7,0 avaliada para a adsorção individual dos metais cobre, zinco e ferro (solução sintética unimetálica com água deionizada) por 6 g/L de farelo de pseudocaule de bananeira, o pH 5,0 inicial foi o que conduziu à maior eficiência de adsorção (R), com destaque para a adsorção dos íons Zn^{2+} que apresentou, nesse pH, o maior valor experimental de R (50,55%);
- O tempo geral de processo indicado como tempo mais apropriado para se atingir o maior valor possível de R para os adsorvatos Zn^{2+} ($R = 50,55 \pm 4,36\%$), Cu^{2+} ($R = 26,48\% \pm 0,08\%$) e Fe^{2+} ($R = 38,79 \pm 3,67\%$) em solução unimetálica empregando 6 g/L de adsorvente foi de 12 h. Contudo, para o íon ferroso, a partir de 10 h de adsorção já foi possível observar o início da formação desse patamar;
- Os experimentos com o uso de diferentes concentrações de adsorvente (2, 6, 10, 25 e 50 g/L) para cada um dos adsorvatos avaliados indicaram a concentração de 10 g/L em todos os casos. Com esta concentração, acima daquela utilizada nos ensaios de pH e tempo de contato mais apropriados para o processo (6 g/L), os valores de R em $t = 12$ h aumentaram para $63,45 \pm 1,84\%$ (zinco), $48,43 \pm 6,02\%$ (cobre) e $54,34 \pm 1,05\%$ (ferro);
- Através dos estudos das isotermas verificou-se que a adsorção do cobre, do zinco e do ferro pelo adsorvente é do tipo favorável, com melhor ajuste para o modelo de Langmuir, que apresentou maiores valores do coeficiente de determinação em comparação ao modelo de Freundlich. As capacidades máximas de adsorção de massa de íon por unidade de massa de adsorvente calculadas por este modelo foram de 8,78 mg/g para Zn^{2+} , 9,10 mg/g para Cu^{2+} e 8,40 mg/g para Fe^{2+} ;

- A análise de FTIR mostrou que a superfície do adsorvente in natura possui uma elevada quantidade de grupos funcionais, que podem ter atuado como sítios de adsorção dos íons metálicos;
- Os ensaios com efluente industrial proveniente do tratamento superficial de peças de ABS possibilitaram observar boas taxas de remoção de Cobre (57,9%). Contudo, a concentração final de Cu^{+2} (231,7 mg/L), após 12 h de adsorção com 10 g/L de farelo de pseudocaule de bananeira, ainda ficou bem acima da concentração máxima de 1 mg/L estabelecida pela Resolução CONAMA 430/2011 para o lançamento desse contaminante em corpos receptores. A presença de Cr^{+3} inicial no efluente (77,31 mg/L) e de outros co-íons pode ter competido com a adsorção de Cu^{+2} no substrato. Os demais íons analisados, com exceção do zinco, apresentaram concentrações abaixo dos limites exigidos para lançamento do efluente em corpos hídricos receptores.
- A caracterização do lodo gerado após adsorção dos metais pesados avaliados indicou que a correta destinação final desse resíduo deverá ser como resíduo Classe I, segundo a Norma ABNT NBR 10004 (2004);
- De maneira geral, é possível afirmar que o farelo de pseudocaule de bananeira se mostrou um bom adsorvente natural para adsorção dos íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{2+} quando comparado aos resultados obtidos por outros pesquisadores ao utilizarem outros tipos de resíduos agrícolas como adsorventes. O pseudocaule de bananeira, por ser um resíduo abundante na região de Joinville, onde se encontram inúmeras indústrias com processos galvânicos, se apresenta como uma excelente alternativa para auxiliar no tratamento desses efluentes. O seu uso como agente auxiliar no tratamento do efluente galvânico poderia ser indicado, contudo, ensaios em escala industrial precisariam ser realizados para comparação com o processo de tratamento normalmente utilizado pela empresa, principalmente em relação ao custo total do processo de tratamento desse tipo de efluente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir encontram-se algumas sugestões para projetos futuros que podem dar continuidade à pesquisa desenvolvida neste trabalho.

- Estudar o desempenho do processo com o uso de leito fixo e fluidizado, variando as configurações do processo.
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica da adsorção de metais pesados pelo farelo de pseudocaule de bananeira como uma etapa no processo de tratamento de efluentes em escala industrial, desde o custo do transporte/logística envolvida na obtenção do pseudocaule até a destinação final do lodo após adsorção dos metais;
- Testar a utilização de colunas em série para obter uma melhor remoção dos íons metálicos;
- Determinar a capacidade de regeneração do adsorvente farelo de pseudocaule de bananeira;
- Avaliar e propor alternativas para o tratamento/destinação do “resíduo” gerado do processo de adsorção (adsorvente contaminado), considerando as características de periculosidade do adsorvente avaliado neste trabalho, analisando, se interessa ou não recuperá-lo, e aspectos legais.

REFERÊNCIAS

ABBASPOUR N., HURRELL R., KELISHADI R. Review on iron and its importance for human health. **J Res Med Sci.** v. 19, n. 2, p. 164–174, 2014.

ABDI, O.; KAZEMI, M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. **J. Mater. Environ. Sci.** v. 5, n. 6, p. 1386-1399, 2015.

ABID, M.; NIAZI, N. K.; BIBI, I.; FAROOQI, A.; OK, Y. S.; KUNHIKRISHNAN, A.; ALI, F.; ALI, S.; IGALAVITHANA, A. D.; ARSHAD, M. Arsenic(V) biosorption by charred orange peel in aqueous environments. **International Journal of Phytoremediation**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 442–449, 2016.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 1987.

_____ **NBR 10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

_____ **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

_____ **NBR 15469**: Ecotoxicologia aquática - Preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro, 2007.

_____ **NBR 12.713**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro, 2009.

ALVES, L. C. **Caracterização do cromo presente no lodo de galvanoplastia: avaliação técnica e econômica de processos de remoção.** 2016. f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

APAATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public health statement: Zinc (CAS No. 7440-66-6).** 2005. Disponível em:< <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp60-c1-b.pdf>.> Acesso em: 16 jul. 2019.

AHEMAD, M.; KIBRET, M. Recent Trends in Microbial Biosorption of Heavy Metals: A

Review. **Biochemistry & Molecular Biology**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 19, 2014.

AHMAD, A.; KHATOON, A.; MOHD-SETAPAR, S. H.; KUMAR, R.; RAFATULLAH, M. Chemically oxidized pineapple fruit peel for the biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 14, p. 6432–6442, 2016.

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Adv Colloid Interface Sci.** v. 2, n. 166, p. 36-59, 2011.

ALDAWSARI, A.; KHAN, M. A.; HAMEED, B. H.; ALQADAMI, A. A.; SIDDIQUI, M. R.; ALOTHMAN, Z. A. Mercerized mesoporous date pit activated carbon - A novel adsorbent to sequester potentially toxic divalent heavy metals from water. **Institute of Materials Science.** v. 12. n. 9. 2017.

ALI, A.; SAEED, K. Decontamination of Cr(VI) and Mn(II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel: a comparative study. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 53, n. 13, p. 3586–3591, 2015.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; WAHEED-UZ-ZAMAN; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 6, p. 1752–1755, 2010.

APEC - Associação de Pesquisadores em Economia Catarinense. **Caderno de Resumos XIII Encontro de Economia Catarinense.** Disponível em: <<https://apec.pro.br/anais/xiii-eec/Caderno-de-Resumos-APEC-2019.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2021.

ARBANAH. Biosorption of Cr(III), Fe(II), Cu(II), Zn(II) Ions from Liquid Laboratory Chemical Waste by *Pleurotus ostreatus*. **International Journal of Biotechnology for Wellness Industries**, [s. l.], n. May 2015, 2012.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for zinc.** Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2021.

BĂDESCU, I.S.; BULGARIU, D.; AHMAD, I.; BULGARIU, L. Valorisation possibilities of exhausted biosorbents loaded with metal ions – a review. **J. Environ. Manage.**, n.

224, p. 288–297, 2018.

BAGALI, S. S.; GOWRISHANKAR, B. S; ROY, A. S. Optimization, kinetics, and equilibrium studies on the removal of lead(II) from an aqueous solution using banana pseudostem as an adsorbent. **Engineering**. v. 3, p. 409–415, 2017.

BAI, D. K.; YING, Q. H.; WANG, N.; LIN, J. H. Copper removal from electroplating wastewater by coprecipitation of copper-based supramolecular materials: preparation and application study. **Journal of Chemistry**, p. 7, 2016.

BAI, D.; WANG, X.; HUO, D.; YING, Q.; WANG, N.; XIA, B. Coprecipitation Preparation of Cu/Zn/Al-Hydroxalcalite-Like Compound for Copper Removal from Electroplating Wastewater. **Journal of Chemistry**, 2019.

BANKOLE, M.T.; ABDULKAREEMBE, A.S.; MOHAMMED, I. A.; OCHIGBOA, S.S.; TIJANI, J.O; . ABUBAKRE, O.K.; ROOS, W.D. Selected Heavy Metals Removal From Electroplating Wastewater by Purified and Polyhydroxybutyrate Functionalized Carbon Nanotubes Adsorbents. **Scientific Reports**, v. 9, n. 4475, 2019.

BANKOLE, M.T.; ABDULKAREEMBE, A.S.; TIJANI, J.O.; OCHIGBOA, S.S.; AFOLABIC, A.S.; ROOS, W.D. Chemical oxygen demand removal from electroplating wastewater by purified and polymer functionalized carbon nanotubes adsorbents. **Water Resources and Industry**, v. 18, p. 33-50, 2017.

BARCELOUX; D. G.; BARCELOUX, D. **Copper**. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, v. 37, n. 2, p. 217-230, 1999.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>>

BARRAGÁN-IBAÑEZA, G.; SANTOYO-SÁNCHEZ, A.; RAMOS-PEÑAFIEL, C. O. Iron deficiency anaemia: Anaemia por deficiencia de hierro. **Revista Médica del Hospital General de México**. v. 79, n. 2, p. 88-97, 2016.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 2010.

BRAGA, R. S. **Desenvolvimento de filme polimérico à base de hemicelulose**

extraída do bagaço de cana-de-açúcar. 2018. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BRASIL, Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em 07 dez. 2021.

BOST, M.; HOUDART, S.; OBERLI, M.; KALONJI, E.; HUNEAU, J.-F.; MARGARITIS, I. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 35, p. 107-115, 2016.

CARVALHO, M. N. **Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais.** 2005. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CASAGRANDE, D. F. M. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto.** 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Centro Universitário Feevale, Rio Grande do Sul, Novo Hamburgo, 2009.

CASQUEIRA, R. de G. **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaulo da bananeira (Musa paradisiaca) como biossorvente.** ENGEVISTA, V. 18, n. 1, p. 174-188, Julho 2016.

EPAGRI/CEPA - Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. **Estudo e levantamento da fruticultura catarinense.** Disponível em: <<https://cepa.epagri.sc.gov.br/index.php/publicacoes/fruticultura/estudo-e-levantamento-da-fruticultura-catarinense/>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

EPAGRI/CEPA - Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. **Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina**. Disponível em: https://docweb.epagri.sc.gov.br/wbsite_cepapublicacoes/Sintese_2019_20.pdf. Acesso em: 01 jun. 2021.

CIONEK, Caroline A. **Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil**. 2013. 96 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA nº 181, de 02 de agosto de 2021**. Estabelece as diretrizes para os padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <https://www.sde.sc.gov.br/index.php/biblioteca/consema/legislacao/resolucoes/2021-1/2162-resolucao-consema-n-181-2021-1/file> > Acesso em 04 de jan. de 2022.

CORTEZ, V. D. **Caracterização de micro e pequenas indústrias de cromação do setor de galvanoplastia na zona leste do Município de São Paulo com ênfase no manejo de efluentes**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2012.

COSTA, Márcia Ferreira da. **Adsorção de íons cobre por bagaço de laranja: aspectos termodinâmicos e cinéticos**. 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2020.

COSTA, Amanda Eugênia. **Desenvolvimento de adsorventes magnéticos para remoção de manganês de efluente da fabricação de ferro-ligas de manganês**. 2017. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

CRUZ-LOPES, P. L.; MORGANA, M.; ESTEVES, B.; GUINÉ, R. P. F. Ideal pH for the adsorption of metal ions Cr⁶⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ in aqueous solution with different adsorbent materials. **Open Agriculture**. v. 6, n. 1, 2021, p. 115-123, 2021.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Zinco**. 2001. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zinco>>. Acesso em: 16 jul. 2019.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by

electrocoagulation. **International Journal on Environmental Sciences**. v. 1. p. 697-710. 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 157, n. 2–3, p. 220–229, 2008.

DESHPANDE, J. D.; JOSHI, M. M.; GIRI, P. A. ZINC: The trace element of major importance in human nutrition and health. **International Journal of Medical Science and Public Health**. v. 2, n. 1, p. 1-6, 2012.

EDDY, M., TCHOBANOGLOU, G.; BURTON, F. L. (1991). Wastewater engineering: Treatment, disposal, and reuse. New York: McGraw-Hill.

FRAGA, C. G.; OTEIZA, P. I. O. Iron toxicity and antioxidant nutrients. **Toxicology**. v. 180, n. 1, p. 23-32, 2002.

FEBRIANTO, J; KOSASIHA; SUNARSOB; JU; INDRASWATI; ISMADJIAI. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journ. of Hazard. Mater.** v.162, 616–45, 2009.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.

GAETKE, L. M.; CHOW-JOHNSON, H. S.; CHOW, C. K.. Copper: toxicological relevance and mechanisms. **Arch. Toxicol.** v. 88, p. 1929-1938, 2014.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014.

GEORGOPOULOS, P. G.; ROY, A.; YONONE-LIOY, M. J.; OPIEKUN, R. E.; LIOY; P. J. Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. **J. Toxicol. Environ. Health Part B: Crit. Rev.**, v. 4, n. 4, p. 341, 2001.

GIL, A.C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

GOMEZ-GONZALEZ, R.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; GARCIA-LEÓN, A. M.; SOTO-REGALADO, E.; DAVILA-GUZMAN, N. E.; SALAZAR-RABAGO, J. J. Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 201-210, 2016.

GONÇALVES, L. M. N. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida**. 2016. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

GUPTA P, DIWAN B. Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A Review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. **Biotechnol Reports**, v. 13, p. 58–71, 2016.

Hegazy, I., Ali, M.E.A., Zaghlool, E.H. et al. Heavy metals adsorption from contaminated water using moringa seeds/ olive pomace byproducts. **Appl. Water Sci.** v. 11, p. 95, 2021.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: < <http://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=76>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

ICZ – INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. **O Zinco no Meio Ambiente: compreendendo a ciência**. 2019. Disponível em:< <http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/publicacoes/o-zinco-no-meio-ambiente-compreendendo-a-ciencia.pdf>>. Acesso em: 16 jul. 2019.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Food and Nutrition Board**. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc: a Report of the Panel on Micronutrients external link disclaimer. Washington, DC: National Academy Press; 2001.

KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v.

263, p. 168–177, 2015.

KELLER, JÜRGEN U.; STAUDT, R. Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms, Springer New York, n. 1, 444 p., 2005.

KHAN, A.; BADSHAH, S.; AIROLDI, C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 159–166, 2011.

KHOO, R. Z.; CHOW, W. S.; ISMAIL, H. Sugarcane bagasse fiber and its cellulose nanocrystals for polymer reinforcement and heavy metal adsorbent: a review. **Cellulose**, v. 25, p. 4303–4330, 2018.

KRAGOVIĆA, M.; STOJMENOVIĆA, M.; PETROVIĆ, J.; LOREDO, J.; PAŠALIĆA, S.; NEDELJKOVIĆ, A.; RISTOVIĆ, I. Influence of Alginate Encapsulation on Point of Zero Charge (pHpzc) and Thermodynamic Properties of the Natural and Fe(III) - Modified Zeolite. **Procedia Manufacturing**, v. 32, p. 286-293, 2019.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; SELLIN, N.; DE ARAÚJO, P. H. H. Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC and PVC/ABS blends surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 44571-44581, 2016.

LEBRE, R.; RUIZ, V.; LEITÃO, S.; SANTOS, A.; SANTOS, R.; PORTO, A. Intoxicação por sulfato de cobre: caso clínico. **Revista da SPMI**, v. 12, p. 220-224, 2005.

LEE, Seo-Yun; CHOI, Hee-Jeong. Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 382-392, 2018.

LEGODI, J. M. **Utilization of banana pseudostem for production of cellulolytic enzymes and bioethanol**. 2019. 193 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Microbiology). University of Limpopo, 2019.

LIU, J.; LI, E.; YOU, X.; HU, C.; HUANG, Q. Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment. **Sci Rep**, v. 6, n. 38450, 2016.

LIMA, A. C. **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como bioissorvente**. 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

LIMA, J. R. A. **Remoção de metais em água utilizando *eichhornia crassipes* na forma in natura, biocarvão e híbrido magnético.** 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

MAIA, B. G. O. **Valorização de Areias de Fundição e Conchas de Ostras na Produção de Vidros Sódico – Cálcicos.** 2017. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MARTINS, C. Z. **Avaliação da produção de etanol de segunda geração.** 2018. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MASSOUD, R.; HADIANI, M. R.; HAMZEHLU, P.; KHOSRAVI-DARANI, K. Bioremediation of heavy metals in food industry: Application of *Saccharomyces cerevisiae*. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 37, p. 56-60, 2019.

MICHALAK I, CHOJNACKA K, WITEK-KROWIAK A. State of the art for the biosorption process - a review. **Appl Biochem Biotechnol**. v. 6, n. 170, p. 1389–1416, 2013.

MOHAMMADI, M.; DARVISHAN, A. K.; BAHRAMIFAR, N. Spatial distribution and source identification of heavy metals (As, Cr, Cu and Ni) at sub-watershed scale using geographically weighted regression. **International Soil and Water Conservation Research**, online, 2019.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO J. M.; OLIVEIRA, J. D.; RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F. Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology reports**, v.NE 21, e00315, 2019.

NETO, F. P. M. **Características da lignina e da polpa celulósica de resíduos fibrosos do dendê pré-tratadas por explosão a vapor**. 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2016.

NOELINE, B.F., MANOHAR, D.M., ANIRUDHAN, T.S. Kinetic and equilibrium modeling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. **Separation Purification Technology**, v. 45, p. 131–140, 2005.

NISHITO, Y.; KAMBE, T. Absorption mechanisms of iron, copper and zinc: an overview. **Journal Nutrition Science Vitaminology**, v. 64, p. 1-7, 2018.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OVES, M.; KHAN, M. S.; ZAIDI, A. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. **Saudi Journal of Biological Sciences**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 121–129, 2013.

PEDRO, J. P. B. **Medidas de produção mais limpa e otimização de tratamento de efluentes líquidos em indústrias galvânicas da região metropolitana de Florianópolis**. 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PEREIRA, F. V. **Remoção de íons Zn (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*)**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

PIGATTO, J. **Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes em água de abastecimento utilizando coco de jerivá (*Syagrus Romanzoffiana*) como adsorvente.** 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Pinhalzinho, 2018.

PUTRA, W. P.; KAMARI, A; YUSOFF, S. N. M.; ISHAK, C. F.; MOHAMED, A.; HASHIM, N.; ISA, I. M. Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 4, p. 25-35, 2014.

RANZAN, T. **Reciclagem por injeção e nova cromagem de peças em ABS cromadas refugadas.** 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2018.

RASMEY, A.-H.; ABOSEIDAH, A.; YOUSSEF, A. Phenotypic and molecular characterization of a novel isolate of *Pseudomonas aeruginosa* applicable for biosorption of Pb²⁺ from waste water: Application of biosorption isotherm models. **Egyptian Journal of Microbiology**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 0–0, 2018.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico.** 2013. 58 f. Monografia (Especialização em Tecnologias Industriais Farmacêuticas) – Instituto de Tecnologia de Fármacos – Farmanguinhos/FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2013.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia.** 2008. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SAHOO, T. R.; PRELOT, B. Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants. **Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology.** *Micro and Nano Technologies*, p. 161-222. 2020.

SANTOS, F. A.; LIMA, P.H.E.; FRANKENBERG, C.L.C.; PIRES, M. Destination of chromium residue from exhausted biosorbents used in effluent treatment. **Desalination and Water Treatment**, n. 162, p. 228-238, 2019.

SATHASIVAM, K.; HARIS, M. R. H. M. **Banana trunk fibers as an efficient**

biosorbent for the removal of Cd(II), Cu(II), Fe(II) and Zn(II) from aqueous solutions. Journal. Chil. Chem. Soc. V. 55, n. 2. 2010.

SAXENA, A.; BHARDWAJ, M.; ALLEN, T.; KUMAR, S.; SAHNEY, R. **Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural–industrial wastes as biosorbents.** Water Science, v. 31, n. 2, p. 189–197, 2017.

SEBRAE. Cadernos de desenvolvimento: Joinville. Disponível em: <https://datasebrae.com.br/municipios/sc/m/Joinville%20-20Cadernos%20de%20Desenvolvimento.pdf>. Acesso em: 19 jul. 2021.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona.** 2002. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual de Campinas: Campinas. 2002.

SENA, L. F. **Estudo cinético da capacidade de bioadsorção de metais pesados em resíduos sólidos orgânicos.** 2015. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Biosistemas) - Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

SHEN, J.; DUVNJAK, Z. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. **Process Biochemistry.** v. 40. p. 3446-3454. 2005.

SHIKE, M. Copper in parenteral nutrition. **Gastroenterology.** v. 137, p. 13–17, 2009.

SILVA, A. J. F. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio.** 2019. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SOLIMAN, E.M., AHMED, S.A. AND FADL, A.A. Reactivity of Sugar Cane Bagasse as a Natural Solid Phase Extractor for Selective Removal of Fe(III) and Heavy-Metal Ions from Natural Water Samples. **Arabian Journal of Chemistry,** v. 4, p. 63-70, 2011.

de SOUZA, E. L; SELLIN, N; MARANGONI, C; SOUZA, O. The influence of different strategies for the saccharification of the banana pseudostem and the detoxification of concentrated broth on bioethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology,** v. 183, n. 3, p. 943-965, 2017.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.438-443, 2010.

SOUZA, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

SRIVASTAVA, C. V.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 3, p. 172-184, 2008.

STANILĂ, A. Brewer's Yeast: an Alternative for Heavy Metal Biosorption from Waste Waters. **ProEnvironment**, v. 6, p. 457-464, 2013.

STAROŃ, P.; CHWASTOWSKI, J.; BANACH, M. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 290-301, 2019.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 14, p. 6017–6027, 2008.

TAŞAR, Ş.; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1018-1026, 2014.

TEIXEIRA, V. G. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, 2001.

THIPPESWAMY, B; SHIVAKUMAR, C.K.; KRISHNAPPA, M. Study on heavy metals biosorption ability of *Saccharomyces cerevisiae*. **International Journal of Biological Research**, [S.l.], v. 2, n. 2, p. 106-115, 2014.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of zinc and compounds (CAS No. 7440-66-6): In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)**. Washington D.C. 2005. Disponível

em:<https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0426tr.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2019.

UCHOA, P. Z. ; SELLIN, N. ; SOUZA, O. **Produção de bioetanol de resíduos da bananicultura por mono e cocultura microbiana.** In: Simpósio Internacional sobre Gerenciamento dos Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2019, Florianópolis. Anais do VI SIGERA, 2019, 2019. v. Único. p. 1-4.

VAZ, L. G. L. **formance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná, 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 283-296, 2015.

VISHAN, I.; SAHA, B.; SIVAPRAKASAMC, S.; KALAMDHAD, A. Evaluation of Cd(II) biosorption in aqueous solution by using lyophilized biomass of novel bacterial strain *Bacillus badius* AK: Biosorption kinetics, thermodynamics and mechanism. **Environmental Technology & Innovation**, v. 14, 2019.

VOLESKY, B, **Sorption and Biosorption.** BV Sorbex, Inc., Montreal, Canada. 2003.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 99, n. 10, p. 3935–3948, 2008.

XIAO, S.; GAO, R.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 202–209, 2015.

YASIM, N. S. E. M.; ISMAIL, Z.; ZAKI, S. M. Adsorption of Cu, As, Pb and Zn by banana trunk. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 20, n. 1, p. 187-196, 2016.

ZHANG, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Z.; SHAN, D.; LU, Y. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. **BioMed Research International**, [s. l.], v. 2014, p. 1–10, 2014.

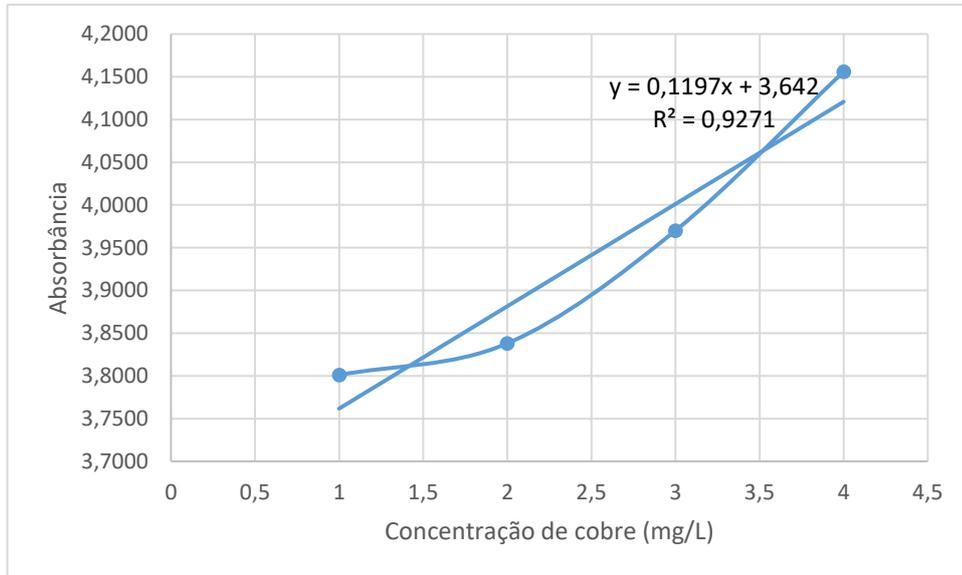
ZAFAR, M. N.; ASLAM, I.; NADEEM, R.; MUNIR, S.; RANA, U. A.; KHAN, S. U-D.

Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 82-88, 2015.

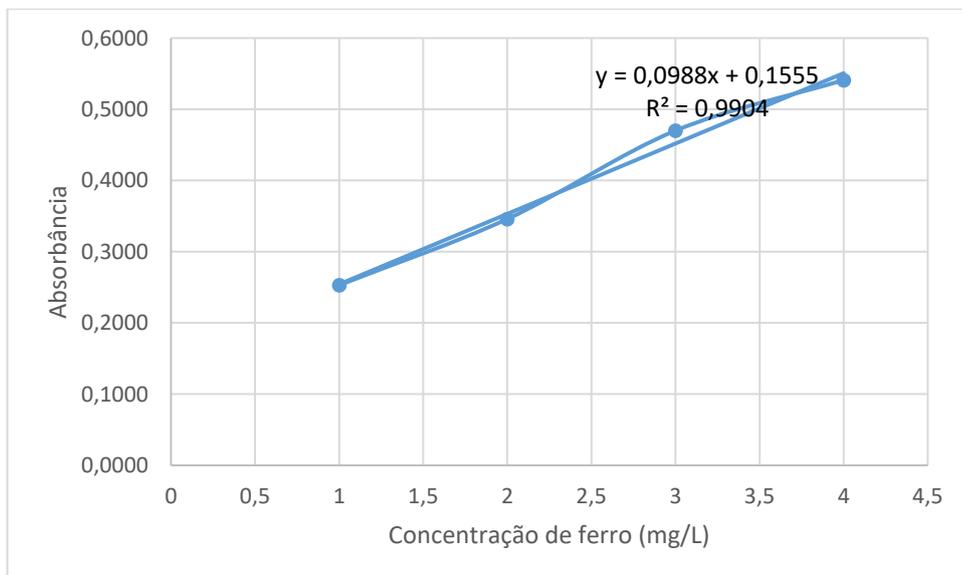
ZAFAR, M. N.; NADEEM, R.; HANNIF, M. A. Biosorption of nickel from protonated rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p.478–485, 2007.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO

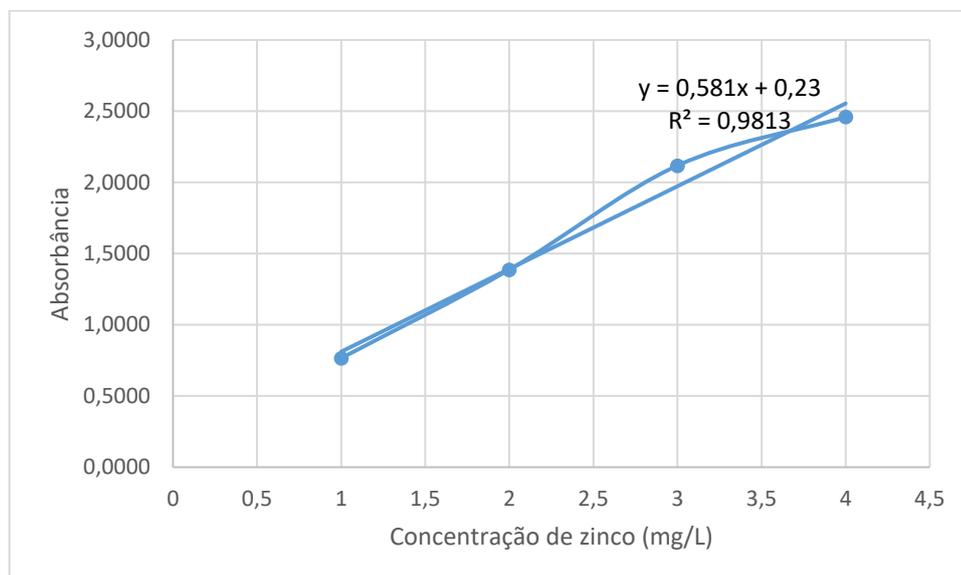
- Curva de calibração do sulfato de cobre



- Curva de calibração do sulfato de ferro



- Curva de calibração do cloreto de zinco



Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 20/12/2022

1. Identificação do material bibliográfico: () Tese () Dissertação () Relatório Técnico

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Damiana Klafmã da Silva

Orientador: Isis Souza Coorientador: _____

Data de Defesa: 21/10/2022

Título: Adsorção de Fe^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} por favelto de pseudocaulis de Urucumera.

Instituição de Defesa: Universidade da Região de Joinville - Univille

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral Sim () Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.


Assinatura do autor

Joinville, 20/12/2022
Local/Data