



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

Evaluation of removal of Cr(III) employing the pseudo-stem of banana (*Musa paradisiaca*) as biosorbent

Rui de Góes Casqueira¹

Aldavilma Cardoso Lima²

Resumo: A banana (*Musa sp.*) é a fruta mais comercializada no mundo, e devido a sua forma peculiar de cultivo, os pseudocaulos são desperdiçados. Aproximadamente 70% da composição dos “falsos caules” é formada por lignina, celulose e hemicelulose, que possuem sítios adsorptivos, como carboxila, carbonila e hidroxila, capazes de participarem vários mecanismos envolvidos na biossorção. O objetivo deste trabalho é avaliar a remoção de Cr(III), contaminante presente no efluente de galvanoplastia industrial, empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente. Foram realizadas as caracterizações de ambas as amostras da biomassa: pseudocaule *in natura* e o pseudocaule que recebeu tratamento térmico, sendo mantido em imersão em água no ponto de ebulição por uma hora. O ponto de carga neutra, pH_{zpc} , obtido foi 5,7, para ambas as amostras. Através da análise com F.T.I.R., não foi observada diferenças entre os grupos funcionais orgânicos presentes nas biomassas. O planejamento experimental adotado para esse trabalho foi um Planejamento Fatorial Completo. As variáveis avaliadas foram pH do meio, concentração inicial do metal e a massa de biossorvente acrescida, todas se apresentaram significativas. A amostra do pseudocaule tratado apresentou-se como melhor biossorvente, frente ao *in natura*. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram testados para a biossorção. A equação que melhor modelou os experimentos foi a de Langmuir.

Palavras-chave: Pseudocaule da bananeira, biossorvente, efluente, galvanoplastia.

¹ UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

² UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Abstract: The banana (*Musa sp.*) is the most traded fruit in the world, and due to its peculiar form of cultivation, pseudo-stem's are wasted. Nearly 70% of pseudo-stem composition consists of lignin, cellulose and hemicellulose, which have adsorptive sites such as carboxyl, carbonyl and hydroxyl, able to participate in the various mechanisms involved in biosorption. The purpose of this study is to evaluate the removal of Cr (III), contaminant present in the effluent of electroplating industry, employing the pseudo-stem of banana (*Musa paradisiaca*) as biosorbent. The characterization was carried out on both samples from biomass: natural fresh pseudo-stem and pseudo-stem from heat treatment, being kept immersed in water at boiling point for one hour. The point of zero charge pH_{zpc} obtained was the value of 5,7 for both samples. Through F.T.I.R. analysis, no differences were observed between the organic functional groups present in the biomass. The experimental design adopted for this work was a Complete Factorial Design. The variables evaluated were pH, initial metal concentration and the mass of biosorbent increased, all presented significant. The sample of pseudo-stem treated presented as the best biosorbent in this study, compared to the pseudo-stem fresh. The models of Langmuir and Freundlich isotherms were tested for biosorption. The equation that best modeled the experiment was the Langmuir.

Keywords: Pseudo-stem of banana, biosorbent, effluent, electroplating.

1. Introdução

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

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

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

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

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

Dessa forma, o pseudocaulo surge como um possível biossorvente para remoção de efluentes industriais, como aqueles que apresentam contaminantes metálicos em seus efluentes, e sua avaliação na remoção desses, se torna interessante.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparo da solução de cromo

Foram preparadas soluções a partir do nitrato de Cr(III) e água destilada, nas concentrações de 0,5 a 100 mg.L⁻¹. A menor concentração foi baseada no limite máximo permitido para Cr(III), de acordo com a Resolução 357 do CONAMA (BRASIL, 2005). O valor máximo foi determinado em 100 mg.L⁻¹, com base no trabalho de COSTA *et al.*, 2000, que afirmam que em concentrações maiores a essa, outras técnicas, como a precipitação química, devem ser empregadas.

2.2. Preparo do pseudocaule

Os pseudocaules foram cortados em cubos de 2 cm, e separados em duas amostras: a primeira é composta pela biomassa *in natura*, e outra é formada por parte da biomassa submetida a tratamento térmico, mantida imersa em água em ponto de ebulição, por uma hora.

Em seguida, as amostras foram deixadas em estufa, a 70°C. A amostra *in natura* atingiu peso constante em 24 horas, já a amostra que sofreu tratamento térmico, atingiu em 48 horas. Após a secagem, as fibras foram trituradas em um moinho de pás, obtendo um produto com distribuição irregular de tamanhos. Para esse trabalho foram empregadas as fibras com granulometria variando de 0,105 a 0,177mm.

2.3. Determinação do pH_{zpc}

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato. Este fato justifica a investigação da determinação do ponto de carga neutra do adsorvente.

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

O pH_{zpc} do pseudocaule da bananeira é estimado por medidas diretas do pH de soluções padrão (HCl/KCl e NaOH/KCl, força iônica constante e igual a 1M), antes e após o contato com o sólido. Foram colocados 100 mg de ambas as amostras de biossorvente em doze frascos diferentes, e adicionados em cada um deles, 10 mL de soluções com pH variando de 1 a 12. As soluções ficaram sob agitação constante por 24 horas. Após esse tempo, as soluções foram filtradas e o pH aferido. Assim, o gráfico do $pH_{inicial}$ em função da diferença de pH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) foi construído, e o valor do pH_{zpc} foi estimado a partir deste gráfico. Onde essa diferença for nula, é o pH do ponto de carga neutra.

2.4. Determinações de nitrogênio, fósforo, potássio, hemicelulose, lignina e celulose

O processo de determinação dos macronutrientes nitrogênio, potássio e fósforo foi realizado segundo a metodologia proposta por TEDESCO *et al.*, 1995. Os teores de nitrogênio foram determinados pelo método de *Kjeldalh*. A concentração do fósforo foi determinada com um espectrofotômetro de colorimetria, onde o fósforo é reagido com molibdato de amônio, produzindo amônio fosfomolibdato. A quantidade de fósforo é determinada medindo-se a intensidade de cor azul, que é produzida pela formação de fosfomolibdato (SILVA & QUEIROZ, 2004). O teor de potássio foi determinado pela fotometria de chama.

Para se determinar as concentrações de hemicelulose, lignina e celulose, inicialmente deve se determinar as os teores das Fibras em Detergentes Neutro e Ácido (FDN e FDA). Conhecendo-se a porcentagem de FDN e FDA do material analisado, é possível calcular a fração de hemicelulose

apenas pela diferença entre essas frações. A lignina é determinada a partir da fibra em detergente ácido. Após um processo de oxidação da amostra, restam nos cadinhos apenas celulose e minerais insolúveis. A lignina é calculada por diferenças de peso após este tratamento oxidativo, enquanto a celulose e a cinza insolúvel (sílica) são calculadas após a queima na mufla (SILVA & QUEIROZ, 2004).

2.5. Planejamento experimental e a definição dos valores dos níveis

O planejamento adotado nesse trabalho é o planejamento fatorial completo. Serão avaliadas três variáveis: pH do meio, massa de adsorvente adicionada e concentração do Cr(III) na solução aquosa, considerando a margem de significância de 0,05 (95% de confiança). A análise é realizada com o software Statistica®.

A opção pelo Cr(III) ao Cr(VI), foi pela forma reduzida porque mesmo sendo menos tóxico, as emissões contendo esse efluente são bem mais presentes, e o Cr(VI) geralmente é reduzido pelas indústrias que o produzem antes de lançá-los.

O pH variou de 1 a 12. COSTA *et al.*, 2000, informa que o processo mais usado para remoção de metais pesados é a precipitação química (aproximadamente 75% das indústrias de tratamento de superfícies), usando hidróxidos, carbonatos, sulfetos ou alguma combinação destes. No entanto, a precipitação é ideal para efluentes contendo altas concentrações de metais, acima de 100 mg/L. Em concentrações diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, obrigando a adição extra de outros sais (como FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou de polieletrólitos. Também, o método de precipitação química muitas vezes não permite atingir os padrões exigidos pela legislação, sendo necessária a aplicação de um processo completar para o polimento final do efluente.

Para cada uma das concentrações fixadas, foram separadas alíquotas de 50 mL da solução, onde foi acrescido o biossorvente, com massas de pseudocaule variando entre 100 e 300 mg.

O tempo empregado nos experimentos de 60 minutos. A agitação foi fixada em 180 rpm. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de 298 K (25°C).

Na Tabela 1 estão apresentados os valores dos níveis codificados para o planejamento proposto.

Tabela 1: Níveis codificados.

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

2.6. Isotermas de Biossorção

Apesar dos vários mecanismos envolvidos na biossorção, o tratamento geralmente utilizado para representar dos dados de equilíbrio é na forma de isotermas de adsorção, que tem representado

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

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

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

onde:

q = quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente;

C_0 = concentração inicial da solução;

C_e = concentração da solução no equilíbrio;

V = volume da solução;

M = massa do adsorvente.

As expressões matemáticas das Equações 2 e 3 expressam as equações de Langmuir e Freundlich linearizadas (COELHO *et al.*, 2006):

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

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

onde,

M = massa de adsorvente (g);

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

C_e = concentração da solução com o contaminante no equilíbrio (mg/L);

K_f e b = são o coeficiente de Langmuir relacionando a capacidade de adsorção e a energia de adsorção, respectivamente;

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

3. Resultados e discussões

Para caracterização do biossorvente, foram determinados o valor de pH_{zpc} e as concentrações de lignina, celulose e hemicelulose, realizadas análises de F.T.I.R. e Micrografias de Varredura Eletrônica (MEV).

3.1. Determinação do pH_{zpc}

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

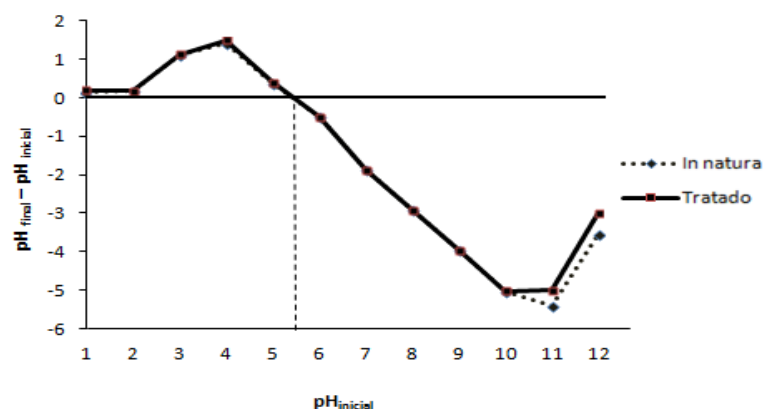


Figura 1: pH_{pc} do pseudocaule da bananeira *in natura* e tratado.

3.2. F.T.I.R.

A fim de realizar a caracterização dos grupos orgânicos presentes nos pseudocaulos, foi feita a análise de F.T.I.R., onde a partir dos valores das bandas de espectros é possível determinar os grupos orgânicos existentes nas amostras. A análise está apresentada na Figura 2.

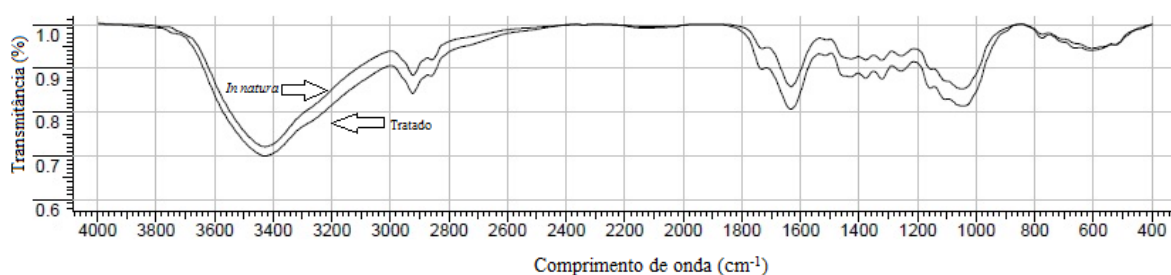


Figura 2: Análises de F.T.I.R. para os pseudocaulos da bananeira *in natura* e tratado.

De acordo com as curvas mostradas na Figura 2, nota-se que pode não haver efetiva diferença nos grupos funcionais orgânicos dos pseudocaulos analisados, ou as possíveis diferenças não foram identificadas por essa metodologia.

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

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

3.3. Determinações de nitrogênio, fósforo, potássio, hemicelulose, lignina, celulose

Os dados das concentrações dos componentes nas amostras dos pseudocaulis estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização dos pseudocaulis (% p/p).

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

Nota-se que houve solubilização dos macronutrientes (N, P, K) da amostra que foi submetida ao contato com água aquecida, e de parte da lignina. Como houve diminuição da quantidade dessa, as concentrações de celulose e hemicelulose, conseqüentemente da FDN e FDA na amostra tratada, apresentaram-se maiores.

3.4. Micrografias de Varredura Eletrônica (MEV)

Na Figura 3, são apresentadas as micrografias de varredura eletrônica para os pseudocaulis *in natura* e tratado.

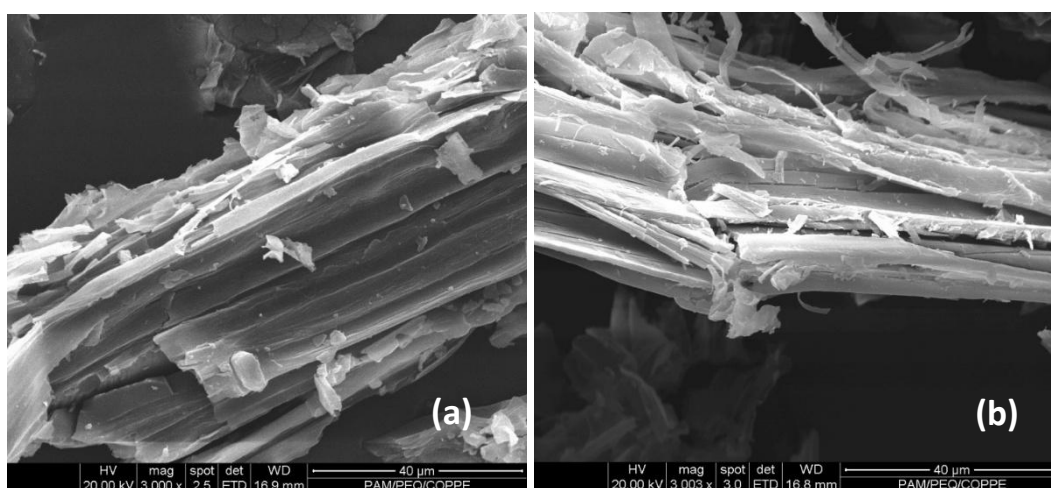


Figura 3: (a) MEV do Pseudocaulis *in natura*. (b) MEV do Pseudocaulis tratado.

Comparativamente entre (a) e (b), o pseudocaulis *in natura* apresenta as fibras mais alinhadas, mais organizadas. A maior desorganização das fibras presentes no pseudocaulis tratado pode ser explicada devido ao contato com a água aquecida, que ocasionou às fibras maior relaxamento nas

cadeias, permitindo o aparecimento de espaços, tornando a superfície do adsorvente mais rugosa, aumentando a área superficial do biossorvente.

3.5. Determinação dos pontos de ótimos na remoção do Cr(III) em solução aquosa: Respostas do planejamento experimental

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

3.6. Respostas do planejamento experimental com o emprego do pseudocaule *in natura*

Os valores obtidos nos experimentos para a remoção de Cr(III) (%) com emprego dos pseudocaules *in natura* e tratado estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Planejamento Experimental com respostas – Pseudocaules *in natura* e tratado.

	pH	Massa (mg)	[Cr(III)] _{inicial} (mg/L)	% Cr(III) removido – Pseudocaule <i>in natura</i>	% Cr(III) removido – Pseudocaule Tratado
1	3,2	140,5	20,7	36,43	47,97
2	9,8	140,5	20,7	86,37	75,70
3	3,2	259,5	20,7	67,11	64,32
4	9,8	259,5	20,7	87,48	68,53
5	3,2	140,5	79,8	2,33	11,98
6	9,8	140,5	79,8	38,03	35,29
7	3,2	259,5	79,8	20,69	20,90
8	9,8	259,5	79,8	82,31	81,85
9	1	200	50,25	70,18	70,71
10	12	200	50,25	81,51	90,50
11	6,5	100	50,25	53,17	54,22
12	6,5	300	50,25	77,19	75,57
13	6,5	200	0,5	14,60	11,20
14	6,5	200	100	54,84	52,70
15	6,5	200	50,25	62,47	76,22
16	6,5	200	50,25	63,11	73,21
17	6,5	200	50,25	61,90	75,43

Nas Tabelas 4 e 5 encontram-se as estimativas dos efeitos para as variáveis e suas interações para o pseudocaule *in natura* e tratado, respectivamente. Os fatores que se apresentaram significativos encontram-se destacados.

O efeito principal foi calculado como a média dos efeitos individuais e permitiu definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais, usando as variáveis codificadas (sinais (+) e (-)).

Tabela 4: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaule *in natura*.

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

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

Tabela 5: Estimativa dos efeitos das variáveis e suas interações – Pseudocaule tratado.

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

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

Para saber se o planejamento proposto é válido, realiza-se o teste da ANOVA (Análise da Variância), para verificar a qualidade de ajuste do modelo. Em seguida, obtém-se o coeficiente de determinação (R^2), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos. O valor do $F_{\text{calculado}}$ deve ser superior ao F_{tabelado} , para que o planejamento seja válido. Nas Tabelas 6 e 7 estão apresentadas as ANOVAS para os planejamentos experimentais dos pseudocaules *in natura* e tratado, respectivamente.

O valor do $F_{\text{calculado}}$ é de 949,14, enquanto que o F_{tabelado} é de 5,91. O $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} , dessa forma, o planejamento empregando o pseudocaule *in natura* é válido.

Tabela 6: ANOVA para o planejamento do pseudocaule *in natura*.

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

Tabela 7: ANOVA para o planejamento do pseudocaule tratado.

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

O valor do $F_{\text{calculado}}$ é de 104,00, enquanto que o F_{tabelado} é de 5,91. O valor do $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} , dessa forma, o planejamento empregando o pseudocaule tratado é válido.

Com os planejamentos validados, são obtidas as superfícies que relacionam a remoção às variáveis estudadas, e as regiões de ótimos são determinadas.

A remoção do metal pela célula vegetal ocorre devido à porosidade da estrutura das paredes celulares e os constituintes de suas células da biomassa, que disponibilizam uma rede de ligantes químicos, que promovem a “captura” de íons metálicos. Geralmente, a sorção dos íons metálicos ocorre por adsorção nas paredes e reações de troca iônica, por grupos trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas (RUBIO e SCHNEIDER, 2003). A interação das cargas dos componentes vegetais das superfícies carregadas negativamente com as cargas positivas dos metais, acarreta na remoção desses, não só por adsorção e troca iônica, mas também pela formação de quelantes e complexos.

Para ambas as amostras, é observado que em pH superior à 9, as remoções são máximas. Na faixa de pH entre 9 e 12, o Cr(III) presente na solução encontra-se distribuído, principalmente, nas formas de hidróxido $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Dessa forma, as remoções são atribuídas ao fenômeno biossortivo e a precipitação dos metais presentes na solução.

Com o aumento de pH, a superfície das biomassas fica carregada negativamente, proveniente dos íons hidroxilas $(\text{HO})^-$, favorecendo a atração eletrostática entre o biossorvente e o metal.

Para avaliar o efeito da biossorção e a forma como íons $(\text{HO})^-$ presentes na solução interferem na atividade da biomassa estudada, deve-se considerar intervalos em que o pH inferior seja o pH_{zpc} do biossorvente, e o superior seja, no máximo, próximo a aquele no qual ocorre a

precipitação do metal. O Cr(III), nas concentrações estudadas nesse trabalho, precipita em pH entre 6,8 e 7. O pH_{zpc} do biossorvente é 5,7. Perante essas condições, os ensaios de 11 a 17, em que o pH do meio é 6,5, se enquadram para essa análise. Os valores de remoção, nesses casos, alcançam até mesmo 77,19%, demonstrando a atividade biossorbitiva satisfatória do pseudocaule.

Para uma mesma concentração de cromo, quanto maior a massa de biossorvente acrescida, melhor a eficiência da remoção, porém há um limite para essa relação.

As concentrações de cromo que estão em faixas intermediárias apresentam melhores resultados. Em baixas concentrações, o metal encontra-se muito diluído na solução. A remoção por mecanismos, como a adsorção, nessa faixa não é a mais efetiva devido à pequena disposição de adsorvato. Já para concentrações mais altas, onde há muito adsorvato em solução, as remoções também não apresentam seus maiores valores. Tal fato pode ser explicado porque os adsorventes possuem uma superfície com sítios adsorptivos limitada, quando o limite é atingido, a adsorção e demais fenômenos envolvidos, diminuem demasiadamente ou até mesmo cessam. Nesse ponto, quanto maior a concentração do íon metálico, menor a eficiência de remoção pelo biossorvente, pois quando aumenta a concentração, sem variar a massa de biossorvente, os sítios são saturados mais rapidamente (SEKHAR *et al.*, 2003).

Para os tratamentos estatísticos dos planejamentos empregando o pseudocaule *in natura* e o tratado, o coeficiente de regressão é de 0,597 e 0,668, respectivamente. Esse distanciamento entre as regressões é justificado pelos intervalos dos valores das variáveis desse planejamento, que foram muito grandes, devido à escassez de dados na literatura.

3.7. Teste da ANOVA para definição do melhor biossorvente

Para avaliar a eficiência da biossorção entre os dois pseudocauces, e concluir quem removeu melhor o Cr(III), é realizado o teste da ANOVA para os experimentos. As condições para avaliar dentro do próprio grupo devem ser as mesmas, dessa forma, os únicos pontos em que isso ocorre são nos três pontos centrais, de ambos os planejamentos, e estão apresentados na Tabela 8. Na Tabela 9 está apresentada a ANOVA para os pontos centrais dos dois grupos.

Tabela 8: Dados estatísticos para os pontos centrais.

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<i>In natura</i>	3	193,83	64,61	17,12
Tratado	3	227,75	75,92	9,82

Tabela 9: ANOVA para os pontos centrais de ambos os grupos.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor	F _{crítico}
Entre grupos	191,7338	1	191,7338	14,23324	0,019559	7,708647
Dentro dos grupos	53,88339	4	13,47085			
Total	245,6172	5				

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

A amostra tratada apresenta maior valor na soma (227,75), assim a remoção ocorre de forma mais efetiva com esse bioissorvente, frente ao *in natura*, que apresenta soma igual a 193,83. Isso pode ser explicado porque o contato da biomassa com a água aquecida possibilitou maior relaxamento na organização das fibras, permitindo uma superfície com mais espaçamento entre elas, apresentando um maior contato com a solução e o adsorvato; a solução consegue atingir regiões mais internas da superfície do bioissorvente, devido os espaços obtidos após o contato com o calor. Além disso, o contato da fibra com a água aquecida removeu óleos e graxas que recobriam partes da superfície.

3.8. Isotermas de Bioissorção

Na Figura 4 é apresentada a isoterma para a bioissorção do Cr(III), construída a partir de experimentos com o pseudocaule da bananeira tratado, uma vez que a remoção com esse bioissorvente alcançou melhores resultados. O planejamento experimental sugeriu que as melhores taxas de remoção foram alcançadas em pH superior a 8. Porém, a fim de avaliar apenas a atividade do bioissorvente na remoção, ausentando quantidades significativas de precipitação dos metais, o pH foi fixado em 6,0, e a temperatura em 298 K.

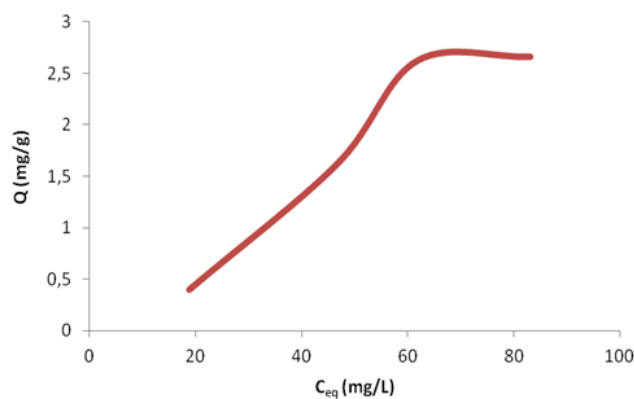


Figura 4: Isoterma de bioissorção para o Cr(III) em solução aquosa, com o pseudocaule da bananeira tratado, pH=6,0, T=298

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram empregados de acordo com as equações linearizadas. Os valores dos coeficientes de regressão (R^2) e dos parâmetros para as equações, obtidas neste trabalho, estão apresentadas na Tabela 10. Os valores dos coeficientes de regressão, R^2 , dão uma indicação da adequação dos dados experimentais aos modelos propostos; quanto mais próximo de 1,00 for o coeficiente, mais próximo do modelo os resultados estarão.

Tabela 10: Coeficientes de regressão e parâmetros das equações de isotermas de Langmuir e Freundlich.

	R^2	b	K_f	n	K
Langmuir	0,972	-115,283	-2,0768	-	-
Freundlich	0,946	-	-	1,360	0,00823

De acordo com os valores apresentados na Tabela 10, a equação de Langmuir apresentou maior valor de regressão, modelando melhor os dados experimentais, revelando que a biossorção ocorreu com a formação de monocamada.

4. Conclusões

O pH_{zpc} do pseudocaule estudado, para ambas as amostras, apresentou valor de 5,7. O contato com a água aquecida não causou mudanças na composição orgânica dos pseudocaulos. A remoção do Cr(III) com o pseudocaule da bananeira é dependente do pH, apresentando melhores valores de remoção em pH superior a 9. Nessa faixa de pH, grande parte do metal encontra-se precipitado. Dessa forma, a remoção não é função isolada da atividade biossortiva. Em pH 6,5, acima do pH_{zpc} e abaixo do pH de precipitação, a biossorção demonstra satisfatória, alcançando valores superiores a 70% de remoção. A concentração do metal em solução e a massa de biossorvente acrescida também foram fatores significativos. Para uma mesma concentração de Cr(III), quanto maior a massa de biossorvente acrescida, maior a eficiência da remoção. Quando as concentrações são muito baixas ou muito elevadas, a remoção apresenta valores menores, devido à pouca presença de adsorvatos e pela saturação dos sítios do biossorvente, respectivamente. A faixa ideal de concentração nesse trabalho foi de 30 a 70 mg/L de Cr(III). O pseudocaule tratado termicamente apresentou-se melhor biossorvente, frente ao *in natura*. Isso pode ser explicado porque o contato da biomassa com a água aquecida permitiu uma superfície com mais espaçamento, onde a solução consegue atingir regiões mais internas da superfície do biossorvente. Além disso, o contato da fibra com a água aquecida removeu óleos e graxas que recobriam partes da superfície, dificultando a interação da célula vegetal com o adsorvato. O modelo de isoterma que mais se adequou foi o de Langmuir. Devido ao pequeno intervalo entre o pH_{zpc} do pseudocaule e o pH de precipitação do Cr(III), não é indicado avaliar o poder biossortivo do pseudocaule com experimentos com este metal.

5. Referências bibliográficas

- BILBA, K.; ARSENE, A. M.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observation. *Bioresource technology*, v. 98. p. 58-68. 2007.
- BRASIL. CONAMA. *Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional*. Resolução n. 20. 1986. p. 72-77. 2005.
- CEPA. Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola. Banana. Disponível em: < http://cepa.epagri.sc.gov.br/Informativos_agropecuarios/banana/Banana_310709.pdf >. 2009. Acesso em 05 de março 2012.
- CHATTOPADHYAYA, M. C.; KUSHWAHA, A. K.; GUPTA, N. Kinetics and thermodynamics of malachite Green adsorption on banana pseudo-stem fibers. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. v. 3. p. 284-296. 2011.
- COELHO, G. L. V.; MENDES, M. F.; FREITAS, A. F. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents. *Journal Chem. Thermodynamics*. Dez, 2006
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa moderna para remoção de metais pesados de efluentes industriais. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 5, n 1-2. p. 19-24, 2000.
- OLIVEIRA, A. F. G. Testes estatísticos para comparação de médias. *Revista Eletrônica Nutritime*. v. 5, n. 6. p. 777-788. Nov/ dez 2008.
- PIETROBELLI, J. M. T. A. Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd(II), Cu(II) e Zn(II) pela macrófita *Egeria densa*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, Paraná. 2007.
- RUBIO, J, SCHNEIDER & I. A. H. Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas. *XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida*. 2003.
- 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.
- SEKHAR, S.C., THAM, K.W., CHEONG, K.W. Indoor air quality and energy performance of air-conditioned office buildings in Singapore. v 13. *Indoor Air*, 2003.
- SILVA, D. J. & QUEIROZ, A. C.; *Análises de Alimentos – Métodos Químicos e Bioquímicos*. 3 ed. Editora UFV, Viçosa-Minas Gerais. 235p. 2004.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KEIMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc. Nova York. 2005.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J. & BOHNEN, H. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. (Boletim técnico de solos, 5). Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 188p. 1995.