

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BEATRIZ GARBIN

**ADSORÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM
CASCAS E BIOCHAR DE BANANA**

CAMPO MOURÃO

2018

BEATRIZ GARBIN

**ADSORÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM
CASCAS E BIOCHAR DE BANANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2), do curso de Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves

CAMPO MOURÃO

2018



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

ADSORÇÃO DE MANGANÊS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM CASCAS E BIOCHAR DE BANANA

por

BEATRIZ GARBIN

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 21 de junho de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr^a. Morgana Suszek Gonçalves

Prof. Dr^a. Darlene Lopes do Amaral Oliveira

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

O Termo de Aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso de Engenharia Ambiental.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por iluminar e proteger os meus caminhos, e principalmente por ter me dado forças para permanecer na caminhada.

Aos meus familiares que estiveram sempre presentes, em especial a minha mãe Sandra Aparecida Romualdo, por todo apoio, amor, amizade, motivação e por ter acreditado que eu seria capaz mesmo quando eu duvidava.

À minha professora e orientadora Dra. Morgana Suszek Gonçalves pela oportunidade, ensinamentos, paciência e atenção.

À banca examinadora, professora Dra. Darlene Lopes do Amaral e professor Dr. Nelson Consolin Filho, por aceitar o convite e pelas valiosas contribuições.

Ao professor Dr. Nelson Consolin Filho pela colaboração, atenção e acompanhamento nas análises de teor de extrativos e Espectrofotometria de Absorção Atômica.

À pessoa que me acolheu na minha chegada à Campo Mourão, Dona Cleide Barbosa Colpochi, pelos cuidados, carinho e experiência transmitida.

As meninas do pensionato que marcaram a minha vida. Agradeço a todos os conselhos, a convivência maravilhosa e a amizade. E a todos os amigos e amigas que fiz nessa trajetória, ficarão para sempre em minha memória.

À todos os professores da Coordenação de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos, dedicação e carinho, sendo os responsáveis pelo meu crescimento pessoal e profissional.

À Fundação Araucária pela concessão da bolsa de inovação científica e tecnológica e de recursos financeiros ao projeto.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão pelo espaço cedido para a realização deste trabalho e estudos durante toda a graduação.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente nessa jornada e realização dessa etapa da minha vida. Sem vocês eu não teria conseguido chegar até onde cheguei.

Muito obrigada!

RESUMO

GARBIN, Beatriz. **Adsorção de Manganês de Águas Subterrâneas em Cascas e Biochar de Banana**. 2018. 42 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2018.

A poluição das águas subterrâneas tem chamado atenção por causar danos ao ambiente e ao ser humano, visto que seu uso para abastecimento público vem aumentando. Por isso, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência da casca de banana e seu biochar, utilizados como adsorventes no processo de adsorção do metal manganês em águas subterrâneas, para fins de abastecimento público. Para isso, foram produzidos os adsorventes (casca, casca sem hemiceluloses e biochar de casca de banana), nos quais foram feitas análises de pH, condutividade elétrica, umidade, material volátil, teor de cinzas, carbono fixo, distribuição do tamanho de partículas e densidade. O estudo cinético foi realizado para cada adsorvente produzido. A caracterização dos adsorventes mostrou a aplicabilidade em processos de adsorção. Os dados obtidos no estudo cinético ajustaram-se melhor aos valores teóricos de pseudo-segunda ordem e demonstraram que os adsorventes possuem uma boa capacidade de retenção do íon manganês, todos com eficiência máxima de remoção (100%), indicando a possibilidade de serem utilizados no tratamento de águas subterrâneas para fins de abastecimento público que estejam contaminadas por esse metal.

Palavras-chave: Biochar. Manganês. Águas Subterrâneas. Adsorção.

ABSTRACT

GARBIN, Beatriz. **Adsorption of Manganese of Groundwater in Banana Pells and Biochar**. 2018. 42 f. TCC (Graduation) – Environmental Engineering Course, Environmental Academic Department, Federal Technological University of Paraná, Campo Mourão, 2018.

The pollution of groundwater has attracted attention for cause damages to the environment and to people, since its use for public supply is increasing. Therefore, this study aimed to evaluate the efficiency of banana pells and its biochar, used as adsorbents in the process of adsorption of the manganese metal in groundwater, for purposes of public supply. For this, the adsorbents (pell, pell without hemicellulose and biochar of banana peel) were produced, in which were did tests of pH, electric conductivity, humidity, volatile material, ash content, fixed carbon, particle size distribution and density. The kinetic study was performed for each adsorbent produced. The characterization of the adsorbents showed the applicability in adsorption processes. The data obtained in the kinetic study were better adjusted to the theoretical values of pseudo-second order and showed that the adsorbents have a good retention capacity of the manganese ion, all with maximum removal efficiency (100%), indicating the possibility of to be used in the treatment of groundwater for public supply which is contaminated by this metal.

Key-Words: Biochar. Manganese. Groundwater. Adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa (g) da amostra de casca de banana antes e após extrações e porcentagens (%) de extrativos removidos.	21
Tabela 2 – Caracterização da casca, da casca sem hemicelulose e do biochar de casca de banana.	22
Tabela 3 – Distribuição do tamanho de partículas da casca, da casca sem hemicelulose e do biochar de banana.	25
Tabela 4 – Constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção de Mn através da casca, casca sem hemiceluloses e do biochar de banana.	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reator pirólítico utilizado para a produção de biochar e bio-óleo.....	15
Figura 2: Casca de banana e seu biochar após serem moídos e padronizados à 2 mm.	16
Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 500x.	26
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 1000x.	26
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 2000x.	27
Figura 6 – Cinética de adsorção obtida na remoção de manganês pela casca de banana, casca de banana sem hemiceluloses e biochar de casca de banana.	28
Figura 7 - Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente casca de banana.....	29
Figura 8 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente casca de banana.....	30
Figura 9 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente casca de banana sem hemiceluloses. ...	30
Figura 10 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente casca de banana sem hemiceluloses. ...	31
Figura 11 - Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente biochar de casca de banana.	31
Figura 12 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de bioadsorção de manganês pelo adsorvente biochar de casca de banana.	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos Específicos	10
3 REVISÃO DE LITERATURA	11
3.1 Água Subterrânea para Abastecimento Público	11
3.2 Adsorção de metais	12
3.3 Biochar	13
3.4 Banana	13
4 MATERIAL E MÉTODOS	15
4.1 Produção e Caracterização dos Adsorventes	15
4.1.1 Rendimento	17
4.1.2 pH e Condutividade Elétrica (C.E.).....	17
4.1.3 Análise Imediata.....	17
4.1.4 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade	18
4.1.5 Análise de Estrutura	19
4.2 Estudo Cinético	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 Teor de hemiceluloses	21
5.2 Caracterização dos Adsorventes	22
5.3 Análise de Estrutura	25
5.4 Estudo Cinético	27
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
7 RECOMENDAÇÕES	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, cerca de 37,3% das cidades são abastecidas por água subterrânea, sendo que 14,3% possui sistema integrado (águas superficiais e subterrâneas) de abastecimento (ANA, 2010). O estado do Paraná possui cerca de 170 municípios abastecidos exclusivamente com águas subterrâneas e 122 com captação mista, dos 344 municípios que são atendidos pela companhia do estado (ATHAYDE et al., 2010).

A qualidade e o tratamento da água subterrânea dependem da composição da rocha, das suas interações e da composição das águas de recarga. Naturalmente ocorrem a presença de algumas substâncias dissolvidas na água (LEMOS et al., 2000), que devem estar em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade estabelecido na Portaria N° 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde.

O manganês está presente em uma grande quantidade de tipos de solos e conseqüentemente nas águas subterrâneas, o que pode causar cor, sabor e odor na água (VON SPERLING, 2005). Segundo Pires (2013) quando em excesso, também, pode acumular-se no fígado e no sistema nervoso central, e causar efeitos tóxicos a diferentes níveis para o ser humano.

Para evitar estes problemas podem ser utilizados diversos tipos de tratamento para a remoção de metais, sendo um deles a adsorção (BORBA, 2006). Neste processo, um componente presente em um gás ou líquido adere à superfície de um sólido, devido à presença de cargas superficiais no adsorvente e no adsorvato (BONIOLO, 2008).

Um dos produtos que vem sendo utilizado na adsorção é o biochar, que é um produto rico em carbono obtido pela decomposição térmica de uma biomassa em condições controladas de oxigênio (LIMA, 2017) e é usado como adsorvente, que além de remover contaminantes contribui para o controle de poluentes no ambiente (LABEGALINI, 2013).

Portanto, neste trabalho foi utilizada a casca de banana e seu biochar, com o objetivo de avaliar a eficiência desses adsorventes no processo de adsorção do metal manganês em águas subterrâneas, para fins de abastecimento público.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência do uso de cascas de banana (com e sem teor de hemiceluloses) e o seu biochar para a adsorção do metal manganês presente em águas subterrâneas para fins de abastecimento público.

2.2 Objetivos Específicos

Para cumprir com o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir os adsorventes (*casca in natura*, casca sem hemiceluloses e biochar de banana);
- Caracterizar os adsorventes produzidos;
- Realizar estudo cinético de remoção de manganês.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Água Subterrânea para Abastecimento Público

A água destinada ao consumo humano pode ser obtida de diversas fontes, sendo uma dessas o manancial subterrâneo. A demanda pelo consumo de água subterrânea tem aumentado de forma expressiva em todo o mundo, conseqüentemente a preocupação em relação à quantidade e qualidade deste bem tornou-se interesse de todos (GOMES; SPADOTTO; LANCHOTTE, 2001).

A qualidade da água subterrânea depende da composição da rocha que a contém e sua interação com este material, estando assim condicionada à interação água-rocha e à conservação de áreas de recarga do aquífero (NARCISO; GOMES, 2004). Geralmente, a rocha é formada por fases sólidas de elementos majoritários, como o ferro, alumínio, cálcio e manganês (LEMES, 2001).

A ocorrência natural desses metais pode ser acentuada pela ação antrópica, quando há a contaminação do aquífero por sumidouros de esgotos domésticos, aterros sanitários, vazamento de depósitos de produtos químicos, vazamentos de dutos de transporte de esgotos ou produtos químicos, pela infiltração de águas superficiais de rios e canais contaminados ou provocados por transporte de poluentes aéreos, através da chuva ou atividade agrícola (CARVALHO, 2005).

O manganês é um elemento essencial para os seres humanos, porém quando em excesso pode causar algumas conseqüências, sendo as mais preocupantes referentes à perda de agilidade dos movimentos, fraqueza, apatia, irritabilidade, dores de cabeça, rigidez muscular e mãos trêmulas, que lembram os sintomas da doença degenerativa Parkinson, além do manganismo que são distúrbios mentais e emocionais, como euforia, agressividade e perda de memória. Também pode provocar maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia (PIRES, 2013).

De acordo com Pires (2013), o excesso de manganês traz ainda o inconveniente de escurecer a água potável podendo atribuir sabor desagradável à mesma, provocar manchas em produtos industriais, assim como em roupas, utensílios domésticos, vasos sanitários e pias. Por isso, as águas destinadas ao abastecimento público devem estar em conformidade com o padrão organoléptico

de potabilidade estabelecido na Portaria N° 2914/2011, em seu anexo X, no qual é determinado o valor máximo permitido (VMP) ao manganês de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

3.2 Adsorção de metais

Inúmeros processos podem ser realizados para a remoção de metais pesados em águas, como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodiálise, oxidação, troca iônica e a adsorção (BORBA, 2006).

A adsorção é um processo em que um componente de uma fase fluida ou gasosa é transferido para a superfície de um sólido, denominado adsorvente (HOMEM, 2001). Isso ocorre devido à presença de cargas superficiais no adsorvente e no adsorbato, ou de poros contidos na superfície do adsorvente (BONIOLO, 2008). A remoção dos componentes da superfície do adsorvente é chamada dessorção (LIMA, 2017).

O processo de adsorção pode ser físico ou químico, também conhecido como fisissorção ou quimissorção. A fisissorção é um processo reversível e ocorre quando as forças residuais, resultantes do desequilíbrio das forças de van der Waals que atuam na superfície do adsorvente, atraem e retêm as moléculas quando em contato com o adsorvente (HOMEM, 2001).

No entanto, a quimissorção é um processo praticamente irreversível, por alterar a natureza química do adsorvente, e ocorre pela ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, pelo compartilhamento ou troca de elétrons com os íons metálicos ligados à superfície do adsorvente (HOMEM, 2001).

Os adsorventes possuem uma capacidade máxima de adsorção, em que não ocorrem mais ligações físicas entre a fase líquida e a superfície sólida, ou seja, torna-se nula a taxa de adsorção (CATELA, 2012). A intensidade do efeito da adsorção depende da temperatura, natureza e concentrações do adsorbato e adsorvente, pH do meio, solubilidade do soluto, tempo de contato e agitação, entre outros (BONIOLO, 2008).

Entre os adsorventes mais utilizados comercialmente estão o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada (MOREIRA, 2010). O biochar, também, pode ser usado como adsorvente considerando sua matriz de carbono relativamente estruturada, com grande área superficial, estrutura micro, meso e macroporosa,

grupos funcionais ativos e pH elevado, que pode contribuir no controle de contaminantes no ambiente (LABEGALINI, 2013).

3.3 Biochar

O biochar representa cerca de 25% da biomassa de sua matéria-prima (LABEGALINI, 2013), e é um produto rico em carbono obtido da decomposição térmica de uma biomassa em condições ausentes ou limitadas de oxigênio e temperaturas relativamente baixas (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Neste processo, denominado pirólise, obtêm-se também bio-óleo e biogás, sendo que suas quantidades dependem da condução do processo. Esses produtos podem ser obtidos a partir de um grande número de resíduos, tais como: resíduos sólidos urbanos, resíduos agrícolas, resíduos industriais ou materiais de origem animal (MANGRICH; MAIA; NOVOTNY, 2011).

A eficiência dos biochars na remoção de contaminantes vem sendo comprovada em diferentes estudos, com diversos tipos de biomassa. Lima (2017), por exemplo utilizou o biocarvão do endocarpo do Ouricuri para a adsorção de azul de metileno, enquanto Devens (2015) utilizou o biochar de resíduos de laranja e coco na remoção de zinco de água residuária de suinocultura.

3.4 Banana

De acordo com o Anuário Brasileiro da Fruticultura (2017), no ano de 2016, a produção de banana ultrapassou 6,9 milhões de toneladas, sendo considerada a segunda fruta mais cultivada e consumida no país depois da laranja.

As cascas de banana quando descartadas representam uma quantidade elevada de resíduos agroindustriais que na maioria das vezes são descartados no lixo comum (SOUSA, 2015), caso contrário, são utilizadas na alimentação animal ou ocasionalmente na compostagem (BAKRY et al., 1997). Deste modo, a sua utilização como biomassa para a produção de biochar e uso como bioissorvente, reduz os impactos gerados onde este resíduo é depositado (BONIOLO, 2008).

Seus principais constituintes são a celulose, hemicelulose, pectina, clorofila e outros compostos de baixo peso molecular. Além disso, estão presentes diversos grupos funcionais, sendo os grupos carbonila e hidroxila considerados os principais

responsáveis pela adsorção de íons metálicos pela casca de banana (BONIOLO, 2008).

Segundo Gondim et al. (2005) a casca da banana in natura possui em sua composição: umidade (cerca de 89,47%), cinzas (0,95%), lipídeos (0,99%), proteínas (1,69%), fibras (1,99%), carboidratos (4,91%), cálcio (0,066%), ferro (0,001%), sódio (0,054%), magnésio (0,029%), zinco (0,001%), cobre (0,0001%) e potássio (0,26%).

Diversos estudos vêm utilizando as cascas de banana para utilização nos processos de adsorção de contaminantes em soluções aquosas. Boniolo (2008) na remoção de íons de urânio; Rodrigues e Cunha (2012) na remoção de manganês presente em drenagem ácida de mina; Silva (2014) na remoção de íons de chumbo; Sousa (2015) na remoção dos contaminantes emergentes sulfametoxazol (SMX), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1) presentes em amostras de água; Franco, Castro e Walter (2015) na remoção de manganês e cromo.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção e Caracterização dos Adsorventes

Para a produção dos adsorventes foram utilizados resíduos de cascas de banana, provenientes do comércio local. Primeiramente a biomassa foi seca em estufa por 48 horas a 110 °C, onde parte foi destinada para a remoção do teor de extrativos, outra para a produção do biochar e o restante armazenado. O processo de pirólise foi realizado em reator pirólítico (Figura 1) em forno mufla com temperatura de 350 °C por uma hora, contabilizada após o início da produção de bio-óleo.

Figura 1 – Reator pirólítico utilizado para a produção de biochar e bio-óleo.



Fonte: Autoria própria.

Ambos os produtos, biomassa seca e biochar (Figura 2), foram moídos em moinho de facas, peneirados em peneira granulométrica de 9 mesh (2 mm) e acondicionados em sacos plásticos, e o bio-óleo armazenado para possível uso posterior.

Figura 2: Casca de banana e seu biochar após serem moídos e padronizados à 2 mm.



Casca de banana

Biochar de casca de banana

Fonte: A autoria própria.

Para a remoção das hemiceluloses foi pesado 30 g da biomassa seca peneirada, a qual foi colocada dentro de um papel filtro com algodão em sua superfície e inserida em um extrator tipo Soxhlet. No balão de fundo redondo, aquecido por uma manta aquecedora, foram inseridos os solventes com polaridades distintas, sendo eles o n-hexano, álcool etílico 95% (etanol) e água destilada, respectivamente, após a sua coloração estar incolor ao passar pela biomassa.

Após a extração com cada um dos solventes, a amostra foi seca em temperatura ambiente e pesada, assim foi possível calcular a massa e a porcentagem de extrativos removidos por cada solvente, avaliando qual deles foi o mais eficiente em termos de remoção.

Os extrativos consistem em componentes que são solúveis tanto em solventes polares quanto apolares, os quais podem ser ácidos resinosos, gorduras, ácidos graxos, esteroides, terpenos, sais inorgânicos, açúcares, polissacarídeos de baixa massa molecular, algumas substâncias fenólicas, ceras, hidrocarbonetos de elevada massa molecular, entre outros (SARTO; SANSÍGOLO, 2010).

O processo de remoção dos extrativos é importante quando se pretende utilizar o material como adsorvente em solução aquosa, principalmente pela extração da hemicelulose presente nos materiais lignocelulósicos, a qual pode solubilizar-se no meio aquoso, interagir com os íons dos metais e intervir no resultado final da adsorção (SCHAFHAUSER, 2014).

A caracterização dos adsorventes (casca, casca sem hemiceluloses e biochar) foi realizada conforme as metodologias que constam no *Standardized Product Definition and Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil*, sendo as análises sugeridas pelo International Biochar Initiative (IBI, 2014), as quais estão descritas a seguir.

4.1.1 Rendimento

O rendimento do biochar foi calculado subtraindo-se a massa antes e após a pirólise da casca da banana.

4.1.2 pH e Condutividade Elétrica (C.E.)

Para a determinação do pH e da Condutividade Elétrica foi utilizada a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011). De acordo com o método foi pesado 1 g de cada adsorvente em béqueres e adicionado 20 mL de água destilada. As misturas foram agitadas em mesa agitadora orbital por 1,5 horas e após agitação foram determinados os valores de pH das amostras com pHmetro calibrado.

As amostras ficaram em repouso por 12 horas, para posterior determinação da condutividade elétrica com condutivímetro calibrado. O procedimento foi realizado em triplicata e calculada a média dos valores obtidos.

4.1.3 Análise Imediata

As determinações de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo seguiram a metodologia descrita em ASTM D1762-84. Os procedimentos foram realizados em triplicata.

Primeiramente os cadinhos de cerâmica foram lavados com solução HCl (9,5%), levados a mufla a 750 °C por 10 minutos e em seguida foram transferidos para o dessecador por 1 hora.

Por meio de balança analítica foi determinada a massa dos cadinhos, nos quais foi adicionado 1 grama dos adsorventes. Com a mufla a 105 °C, os cadinhos permaneceram por 2 horas e depois foram transferidos para o dessecador por 1

hora. Após este processo foi determinada a massa dos cadinhos a fim de obter a umidade das amostras.

Para determinação do material volátil, a mufla foi aquecida a 950 °C e os cadinhos foram inseridos na parte mais externa da mufla com a porta da mesma aberta por 2 minutos. Posteriormente, foram colocados no interior da mufla, ainda com a porta aberta por 3 minutos. Por fim, com a porta da mufla fechada, os cadinhos permaneceram por mais 6 minutos. Foram retirados da mufla, transferidos para o dessecador por 1 hora e pesados em balança analítica.

O teor de cinzas foi determinado com a mufla a 750 °C, onde os cadinhos permaneceram por 6 horas. Após esse período, foram esfriados no dessecador por 1 hora e pesados. Para a obtenção dos valores de umidade, material volátil e teor de cinzas foram utilizadas as Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$Umidade \% = \frac{massa_{seco-ao-ar} - massa_{seco-105^{\circ}C}}{massa_{seco-ao-ar}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$Material\ Volátil\ \% = \frac{massa_{seco-105^{\circ}C} - massa_{seco-950^{\circ}C}}{massa_{seco-105^{\circ}C}} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

$$Cinzas\ \% = \frac{massa_{residuo-pós-750^{\circ}C}}{massa_{seco-105^{\circ}C}} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

A partir dos dados obtidos nas Equações 1, 2 e 3, foi possível obter o valor de carbono fixo, a partir da Equação 4.

$$CFixo\ \% = 100 - (Umidade\ \% + Material\ Volátil\ \% + Cinzas\ \%) \quad \text{Equação (4)}$$

4.1.4 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade

A análise de densidade seguiu a metodologia descrita em ASTM D2854-09 adaptada e a DTP foi realizada segundo a metodologia ASTM D2862-10. Os dois procedimentos foram realizados em triplicata.

Para determinar a densidade dos adsorventes, as amostras foram inseridas em uma proveta de 50 mL até completar o volume 20 mL e foi determinada a massa do volume em balança analítica.

As mesmas amostras utilizadas para a determinação da densidade foram depositadas em uma coluna de peneiras fixadas em um agitador mecânico e agitadas por aproximadamente 320 moções por minuto. Foram utilizadas as peneiras de malha 4,75 mm, 2,36 mm e 0,42 mm. Ao final do processo, cada uma das frações retidas nas peneiras foi pesada em balança analítica e determinada a DTP.

4.1.5 Análise de Estrutura

As cascas de banana *in natura* e seu biochar foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a partir da obtenção de imagens de alta resolução das amostras de casca e biochar de banana com aumentos de 500, 1000 e 2000 vezes, e com escalas de 200, 100 e 30 μm , respectivamente, as quais permitiram a observação da morfologia do adsorvente antes e após o processo de pirólise.

4.2 Estudo Cinético

O estudo cinético foi conduzido em regime batelada e realizado em duplicata. Uma solução contendo 0,5 mg L⁻¹ de manganês (Mn), utilizando solução padrão de manganês 1000 mg L⁻¹, e 1,5 mg mL⁻¹ de adsorvente foi acondicionada em um béquer com capacidade para 2 litros e mantida sob agitação constante em agitador magnético, a 25 °C.

Com o auxílio de uma seringa de plástico, alíquotas de 20 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 240 minutos) e em seguida filtradas em filtro de vidro sinterizado. As amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico.

Posteriormente, foi realizada a determinação do teor de manganês nas amostras coletadas por espectrofotometria de absorção atômica.

Com os resultados obtidos no estudo cinético foram determinadas a eficiência de remoção, a quantidade de metal adsorvido em mg g⁻¹ de adsorvente e o tempo ótimo de remoção.

A eficiência de remoção e a quantidade de metal adsorvido foram calculadas conforme as Equações 5 e 6, respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Equação (6)}$$

Em que: C_0 e C_e são a concentração de metais pesados inicial e no equilíbrio (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume de solução (L) e m é a quantidade de biochar usado (g).

A partir da cinética de adsorção é possível encontrar o tempo ótimo de remoção, ou seja, o tempo em que ocorre a adsorção máxima do adsorvato pelo adsorvente (UNRUH, 2011). As constantes cinéticas foram determinadas utilizando modelos cinéticos que incluem as equações de pseudo-primeira (Equação 7) e pseudo-segunda ordem (Equação 8) de Lagergren.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação (7)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad \text{Equação (8)}$$

Sendo q_e e q_t as quantidades adsorvidas por grama de biossorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. E k_1 a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e k_2 a constante de pseudo-segunda ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de hemiceluloses

O uso dos solventes para a remoção dos extrativos, com objetivo principal de remover o teor de hemiceluloses presentes na casca de banana, promoveu uma perda da massa inicial da amostra. Na Tabela 1, estão apresentadas a massa e a porcentagem de extrativos removidos em cada etapa, onde se pode observar uma redução de 10,448 g, representando 34,80% de remoção de substâncias.

Tabela 1 - Massa (g) da amostra de casca de banana antes e após extrações e porcentagens (%) de extrativos removidos.

Amostra de casca de banana	Massa da amostra (g)	Porcentagem (%) de extrativos removidos
Antes da extração	30,026	-
Após extração com n-hexano	29,473	1,84
Após extração com álcool etílico	26,014	13,36
Após extração com água destilada	19,578	34,80

Fonte: Autoria própria

As perdas de massa foram diferentes para cada um dos solventes utilizados. A água foi o solvente que apresentou melhor desempenho, tendo extraído 6,439 g, seguido do álcool etílico e do n-hexano com 3,459 g e 0,553 g, respectivamente, os quais não foram muito significativos no processo.

De acordo com Dias et al. (2014) e Barco (2017) isso pode ser explicado pela polaridade das substâncias uma vez que a água tem uma polaridade maior que o álcool etílico, seguido do n-hexano que tem a menor polaridade entre os solventes utilizados. Influenciando na solubilidade com os compostos da casca da banana, considerando que semelhante dissolve semelhante (HARTWIG; SOUZA; MOTA, 1999), podemos dizer que a casca possui maior quantidade de extrativos polares.

Resultados similares foram obtidos por Schafhauser (2014) na extração utilizando palha de milho e por Barco (2017) utilizando palha de milho, trigo, soja e casca de soja.

5.2 Caracterização dos Adsorventes

Os adsorventes produzidos a partir da biomassa de casca de banana (casca, casca sem hemiceluloses e biochar) foram caracterizados, obtendo-se os parâmetros: pH, condutividade elétrica (C.E.), umidade, teor de cinzas, material volátil, carbono fixo, densidade e distribuição de tamanho de partículas.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabela 2 e 3.

Tabela 2 – Caracterização da casca, da casca sem hemicelulose e do biochar de casca de banana.

Parâmetro	Casca	Casca sem hemiceluloses	Biochar
Rendimento (%)	-	-	62,79 ± 3,75
pH	5,02 ± 0,13	5,23 ± 0,12	8,06 ± 0,05
C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	6,93 ± 0,65	459,8 ± 15,68	10,56 ± 0,44
Umidade (%)	30,10 ± 1,70	27,07 ± 0,43	14,68 ± 1,20
Teor de Cinzas (%)	7,88 ± 1,13	3,57 ± 0,08	14,41 ± 1,20
Material Volátil (%)	57,7 ± 2,53	68,82 ± 0,75	65,84 ± 3,66
Carbono Fixo (%)	4,32 ± 2,20	0,54 ± 0,52	5,07 ± 1,39
Densidade (g cm^{-3})	0,38 ± 0,15	0,29 ± 0,33	0,25 ± 0,12

Fonte: Autoria própria.

O rendimento médio para a produção do biochar foi de 61,52%, sendo o mesmo, dependente das características das biomassas e das condições de pirólise (CHA et al., 2016). Conz (2015) obteve um rendimento de 59,60% para dejetos de galinha.

As diferenças existentes na composição química das biomassas, em relação aos teores de lignina, extrativos, celuloses e hemiceluloses, faz com que suas características físicas e químicas, como pH, capacidade de troca iônica, porosidade, entre outros, sejam distintas (MAIA, 2011).

O pH da casca e do biochar apresentaram valores de 5,02 e 8,06, respectivamente. Cha et al. (2016) atribui o aumento do pH à redução dos grupos funcionais orgânicos, como o COOH, C – H, entre outros, após o processo de pirólise. Diante disso, geralmente os biochar são alcalinos (NÓBREGA, 2011).

A casca sem hemiceluloses apresentou um pequeno aumento em relação à casca anterior a extração, o que pode estar relacionado com a perda de alguns radicais orgânicos característicos das estruturas dos açúcares presentes nas cascas e/ou de outros compostos. Silva (2014) obteve um pH de 5,93 para a casca de banana sem hemiceluloses, sendo bem próximo do obtido neste trabalho (pH = 5,23).

Outra característica dos materiais é a condutividade elétrica (C.E.), a qual está relacionada com a presença de íons, sais ou minerais, que interferem na medição da condutividade elétrica. Um material com grande quantidade de minerais terá uma condutividade elétrica elevada (SILVA, 2009).

A casca após a remoção de hemiceluloses apresentou uma C.E. alta ($459,8 \mu\text{S cm}^{-1}$) considerando os resultados obtidos pela casca antes de passar pelo processo de extração ($6,93 \mu\text{S cm}^{-1}$) e após o processo de pirólise ($10,56 \mu\text{S cm}^{-1}$). A tendência de aumento na C.E. após o processo de pirólise também foi obtida por Song e Guo (2012), variando de 22800 para $31000 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Levando em conta a composição química da casca da banana, a qual possui cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco, cobre e principalmente potássio (GONDIM et al., 2005), presume-se que após a remoção do teor de hemiceluloses da casca, esses íons ficam mais concentrados na solução e conseqüentemente contribui para o aumento da condutividade.

A carga elétrica presente na superfície do material pode contribuir, prejudicar (SILVA, 2009) ou não ter muita significância na adsorção, considerando outros fatores que influenciam no processo.

Em relação ao fator umidade a casca apresentou a maior taxa com 30,10%, seguida da casca sem hemiceluloses com 27,07% e do biochar com 14,68%, correspondendo a menor taxa, devido a temperatura aplicada sob o material no processo de pirólise.

O teor de umidade afeta a capacidade adsortiva dos carvões, sendo que quanto maior a umidade, menor a capacidade de adsorção. Isso ocorre, pois os poros que estariam disponíveis para a adsorção estarem preenchidos com água (SILVA, 2009).

A umidade é um componente crítico do biochar, quanto mais elevado for maiores serão os custos de produção e transporte por unidade do adsorvente

produzido, por isso torna-se importante uma pré-secagem da biomassa (NÓBREGA, 2011).

Quanto maior a temperatura aplicada, maior é a quantidade de materiais despreendidos, os quais podem ser gases condensáveis, não condensáveis e água, acarretando em uma maior concentração de carbono fixo e no aumento do teor de cinzas (MAIA; LIMA; GUIOTOKU, 2013).

O teor de cinzas está relacionado com a presença de quantidades e de qualidades diferentes de minerais presentes na biomassa, assim minerais como cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio, entre outros fazem aumentar o teor de cinzas (VALE et al., 2007).

Pode-se observar que o teor de cinzas e de carbono fixo do biochar foi superior ao da casca. O biochar apresentou 14,41% de cinzas e 5,07% de carbono fixo, enquanto a casca apresentou 7,88% e 4,32%, respectivamente. No entanto, na casca sem hemiceluloses esses componentes diminuíram, sendo de 3,57% de cinzas e 0,54% de carbono fixo.

De acordo com Apha (1985) alguns sais minerais podem se volatilizar nas mesmas temperaturas que compostos orgânicos. E considerando que esses compostos tenham ficado mais livres na estrutura da casca após a extração, isso pode ter colaborado para essa diminuição e conseqüentemente, para a maior taxa de voláteis na casca sem hemiceluloses (68,82%). Silva (2014) também obteve uma alta taxa de voláteis (74,04%) para a casca de banana sem hemiceluloses.

Para o teor de voláteis da casca e do biochar, percebe-se que a quantidade de material volátil também aumentou após o processo de pirólise, passando de 57,7% na casca para 65,84% no biochar. Geralmente, o material volátil presente no biochar diminui devido à perda de matéria orgânica durante a pirólise, como aconteceu no estudo realizado por Conz (2015) analisando dejetos de galinha e no de Padilla (2018), que analisou casca de coco, sabugo de milho e casca de eucalipto.

Os processos de remoção de hemiceluloses e de pirólise da casca de banana acarretou em uma diminuição da densidade. Inicialmente a casca apresentou uma densidade de $0,38 \text{ g cm}^{-3}$, e após a remoção das hemiceluloses e da pirólise passou para $0,29$ e $0,25 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente.

Frequentemente, o processo de pirólise causa a diminuição na densidade devido ao desenvolvimento da porosidade, que aumenta com o aumento da temperatura, e também devido à perda de compostos voláteis e condensáveis

(DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009). Portanto, de acordo com os autores, explica-se a redução na densidade dos materiais. Os resultados obtidos foram similares aos encontrados por Conz (2015) e Devens (2015) em seus estudos.

Em relação ao tamanho das partículas (Tabela 3), observa-se que, como os adsorventes foram peneirados em peneira de 2 mm após serem moídos, apresentaram poucas partículas menores que 0,42 mm, sendo estas resultantes do manuseio dos materiais, constatando uma maior fragilidade do biochar.

A maior taxa de retenção ocorreu entre as peneiras de 2,36 e 0,42 mm para os três adsorventes, sendo que a casca sem hemiceluloses apresentou a maior taxa (70,82%), enquanto que a casca (62,52%) e o biochar (65,75%) não apresentaram diferenças entre si.

Tabela 3 – Distribuição do tamanho de partículas da casca, da casca sem hemicelulose e do biochar de banana.

Peneira	Casca (%)	Casca sem hemiceluloses (%)	Biochar (%)
DTP > 4,75 mm	1,94	2,21	0,07
4,75 > DTP < 2,36 mm	35,63	22,83	32,72
2,36 > DTP < 0,42 mm	62,52	70,82	65,75
DTP < 0,42 mm	0,19	0,05	0,93

Fonte: Autoria própria.

O tamanho das partículas é influenciado principalmente pelo tipo de biomassa usado e pelas condições do processo de pirólise (NÓBREGA, 2011). Quanto menor o tamanho do adsorvente, melhor é o percentual de remoção, pois isso se refere a um aumento na área de superfície específica (BONIOLO, 2008), que quanto maior for, maior a capacidade de adsorção do adsorvente (NÓBREGA, 2011).

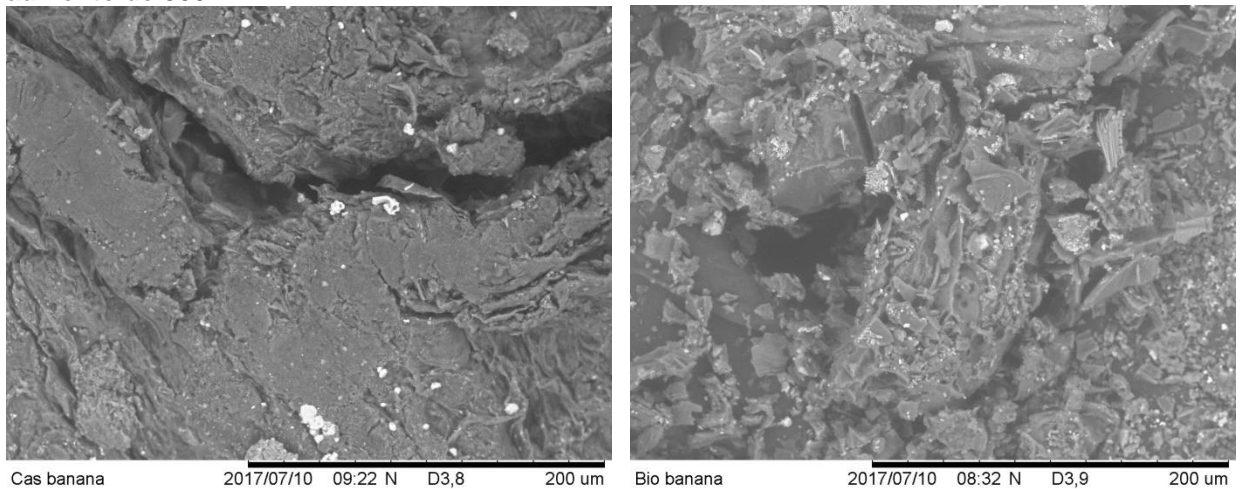
5.3 Análise de Estrutura

A análise estrutural dos materiais estudados foi obtida através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) que fornece informações a respeito da morfologia de uma amostra sólida, tornando-se um instrumento indispensável quando se pretende observar e analisar características microestruturais dos sólidos.

Além disso, o MEV produz imagens tridimensionais, com grandes aumentos e grande profundidade de foco (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

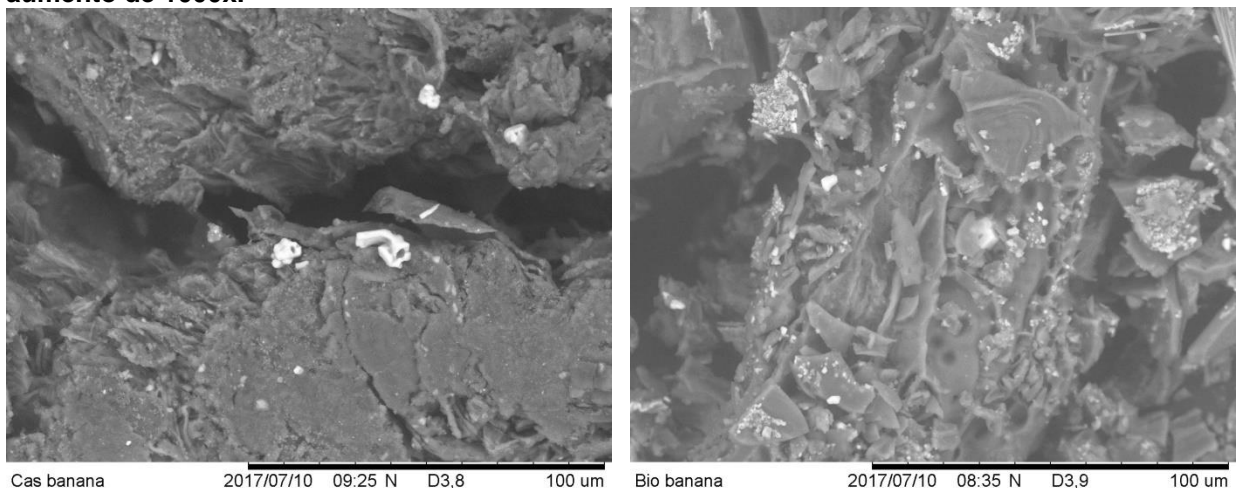
Em todas as figuras ficaram evidente as diferenças entre a casca de banana e seu biochar. A casca apresenta uma superfície lisa e irregular, como observado também por Andrade (2014) em sua análise do talo de buriti. E também é nitidamente fibrosa. Para Boniolo (2008) essa morfologia contribui no processo de adsorção, considerando que a sua forma irregular favorece a fixação dos metais.

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 500x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 1000x.

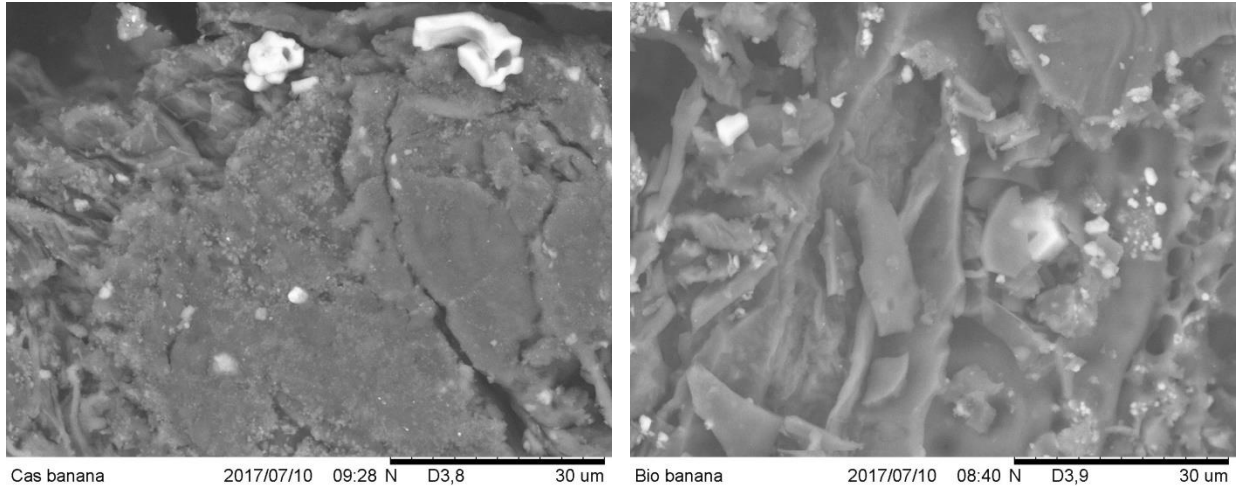


Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 3 e 4, é observada uma estrutura mais granular e com maior número de fissuras no biochar em relação à casca. Outra constatação foi que a

casca apresenta poucos poros, enquanto que o biochar tornou-se visivelmente poroso, com superfície irregular e com menos rugosidade, aumentando a área superficial do material, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana e seu biochar com aumento de 2000x.



Fonte: Autoria própria.

Cardoso (2017) estudando a fibra de coco como material adsorvente observou partículas irregulares e porosas, que segundo o autor, os poros são responsáveis pela retenção do contaminante para o interior do adsorvente.

5.4 Estudo Cinético

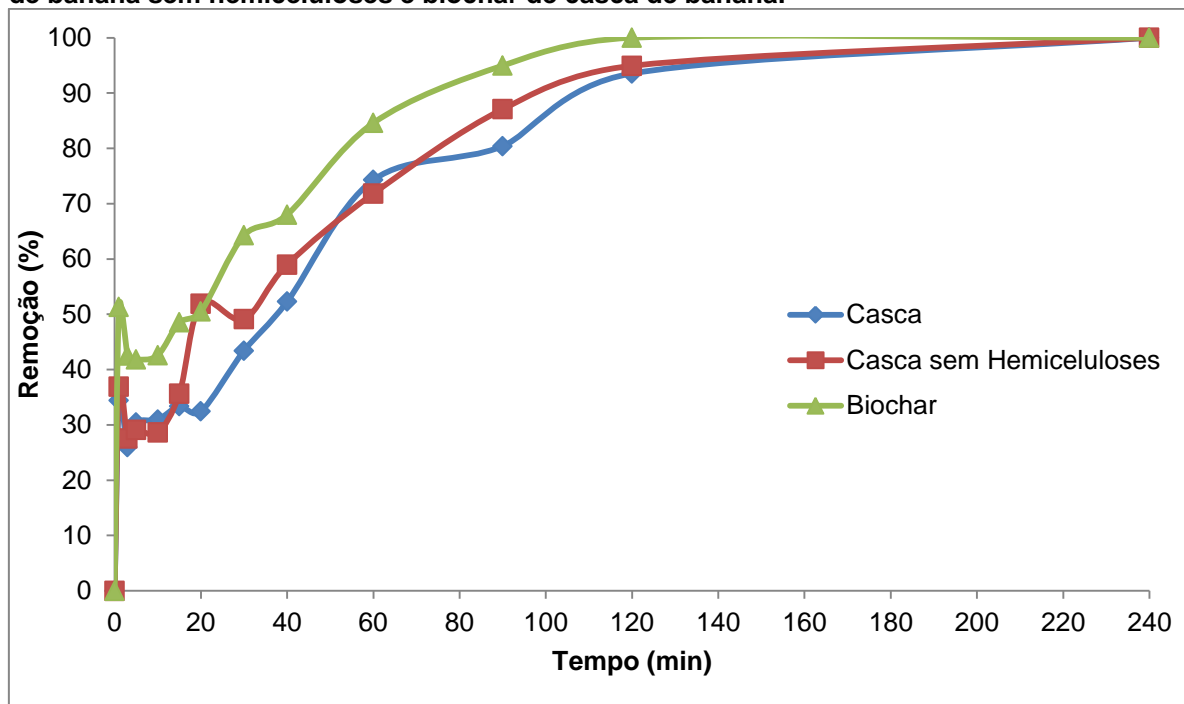
A realização do estudo cinético permite a obtenção da capacidade de remoção da substância desejada pelo adsorvente em estudo. De acordo com Salleh et al. (2011) a taxa de adsorção é um fator importante na escolha do material a ser utilizado como adsorvente, o qual deve ter uma grande capacidade de adsorção em um curto período de tempo.

Com os resultados obtidos no estudo cinético (Figura 6) utilizando a casca, a casca sem hemiceluloses e o biochar, pode-se observar que a adsorção é mais rápida no período inicial, ou seja, no primeiro minuto de contato dos adsorventes com a solução. Porém, depois desse momento ocorre dessorção e aos poucos vai alcançando o ponto ótimo de remoção. Isso significa que os adsorventes possuem uma alta capacidade de adsorção, porém a intensidade no início do processo é fraca.

O tempo ótimo de remoção para a casca e a casca sem hemiceluloses ocorreu aos 240 minutos, quando a concentração de Mn na solução foi nula (100% de remoção), e para o biochar foi aos 120 minutos. Porém, energeticamente não compensa deixar adsorvendo após os 120 minutos levando em consideração que a porcentagem de remoção foi de 93,5% para a casca e 94,9% para a casca sem hemiceluloses aos 120 minutos, com concentração de Mn de 0,036 e 0,031 mg L⁻¹, respectivamente.

Para nenhum dos adsorventes observou-se a ocorrência do processo de dessorção após o tempo ótimo, sendo necessário um tempo de contato superior ao estudado a fim de obter maior conhecimento sobre o comportamento dos adsorventes após esse período.

Figura 6 – Cinética de adsorção obtida na remoção de manganês pela casca de banana, casca de banana sem hemiceluloses e biochar de casca de banana.



Fonte: Autoria própria.

Observando os dados obtidos no estudo cinético de cada um dos materiais, é possível perceber que o biochar foi o mais eficiente, devido a sua capacidade de adsorção do Mn em um tempo menor, seguido da casca sem hemiceluloses e da casca *in natura*.

De acordo com Maia (2011) durante o processo de pirólise, as estruturas aromáticas vão se ordenando e ocasionando o aumento da superfície específica do

material, devido à redução de extrativos e alcatrão em seus poros. Por isso podemos atribuir a maior eficiência da casca sem hemiceluloses em comparação a casca, em razão do menor teor de extrativos.

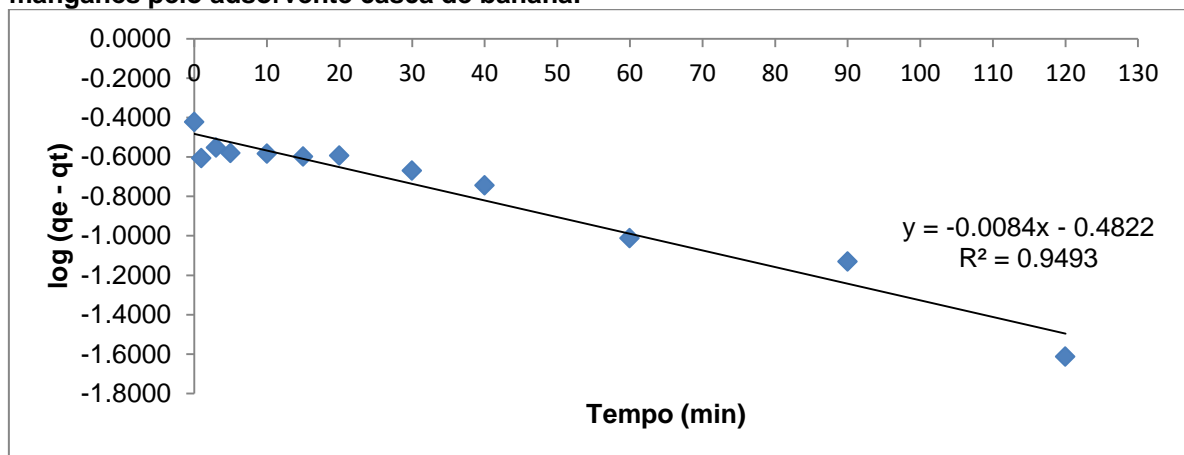
Não levando em consideração os interferentes do meio, como matéria orgânica dissolvida e outros íons, pelos quais os adsorventes podem ter mais afinidade, todos os adsorventes testados podem ser utilizados para a remoção de manganês de águas subterrâneas para fins de abastecimento público, por se adequar ao padrão organoléptico de potabilidade estabelecido pela Portaria N° 2914/2011 que determina o VMP ao manganês de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e que recomenda que o pH da água seja mantido entre 6 e 9,5, visto que a água subterrânea utilizada no experimento teve um pH variando de 6,63 a 7,15 entre os tempos analisados e com todos os adsorventes empregados.

Os dados obtidos no estudo cinético foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem de Lagergren (Tabela 4) que descrevem o modelo de bioissorção do manganês. Os modelos foram ajustados para cada um dos adsorventes utilizados (casca, casca sem hemiceluloses e biochar).

Nas Figuras 7 e 8 é apresentada a linearização do modelo cinético de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, para a bioissorção do manganês pela casca de banana.

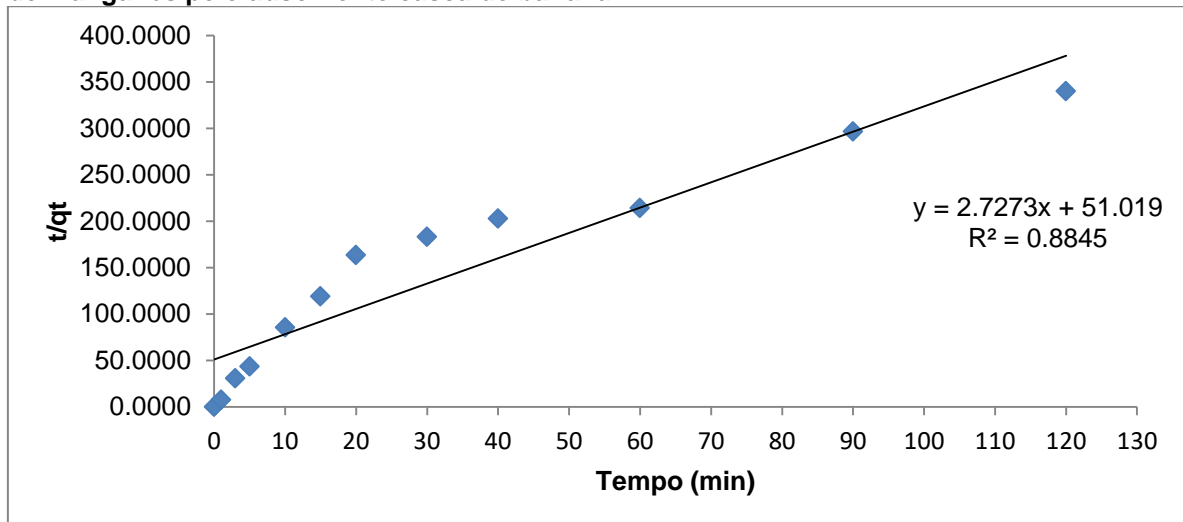
É possível notar que o ajuste linear do modelo de pseudo-primeira ordem obteve um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9493$ mais próximo de 1, mesmo com pequeno desvio dos dados experimentais em relação aos resultados teóricos.

Figura 7 - Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de bioissorção de manganês pelo adsorvente casca de banana.



Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de biossorção de manganês pelo adsorvente casca de banana.

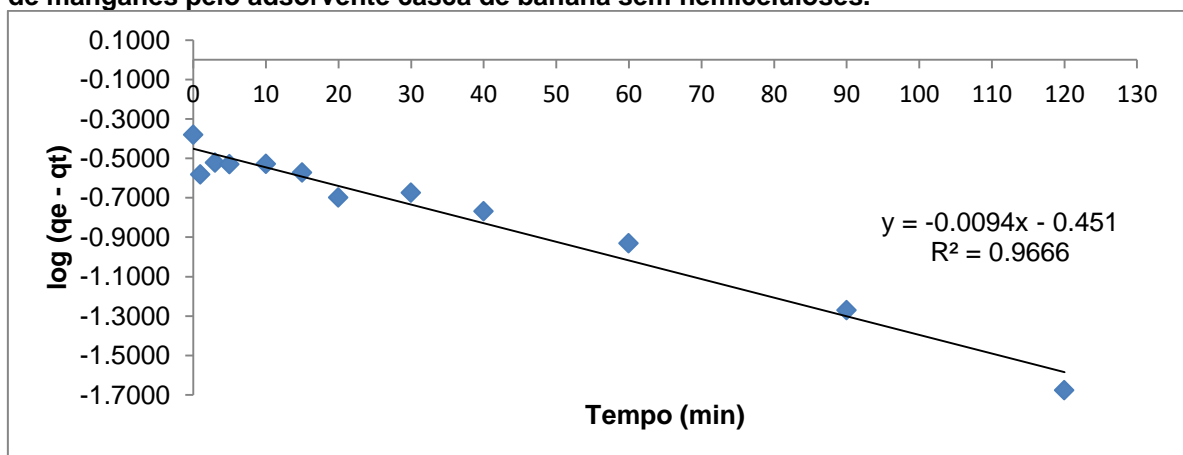


Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 9 e 10 é apresentada a linearização do modelo cinético de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, para a biossorção do manganês pela casca de banana sem hemiceluloses.

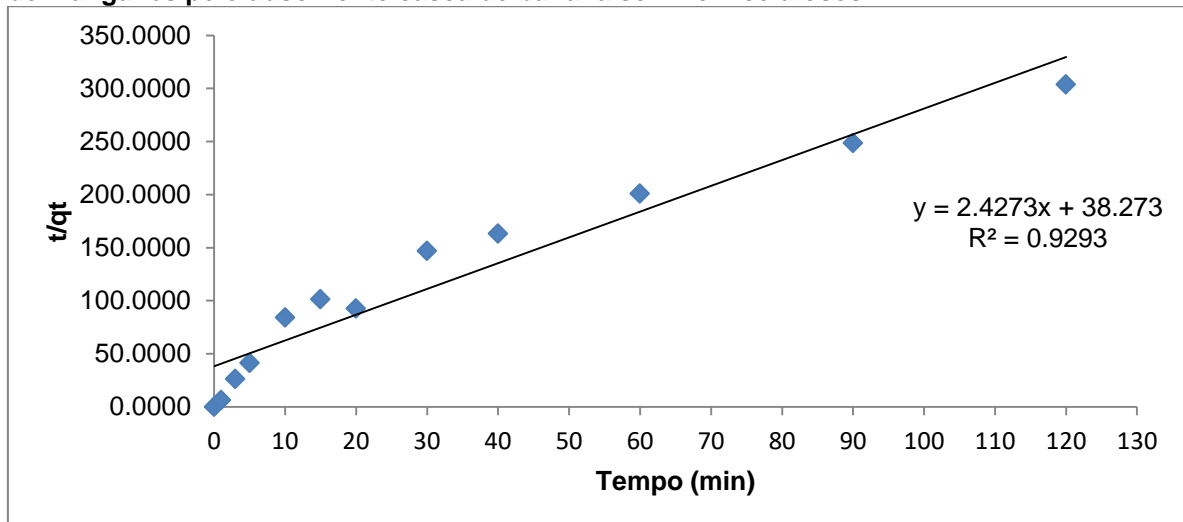
Neste caso também é possível notar que o ajuste linear do modelo de pseudo-primeira ordem obteve um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9666$ mais próximo de 1, mesmo com pequeno desvio dos dados experimentais em relação aos resultados teóricos.

Figura 9 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de biossorção de manganês pelo adsorvente casca de banana sem hemiceluloses.



Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de biossorção de manganês pelo adsorvente casca de banana sem hemiceluloses.

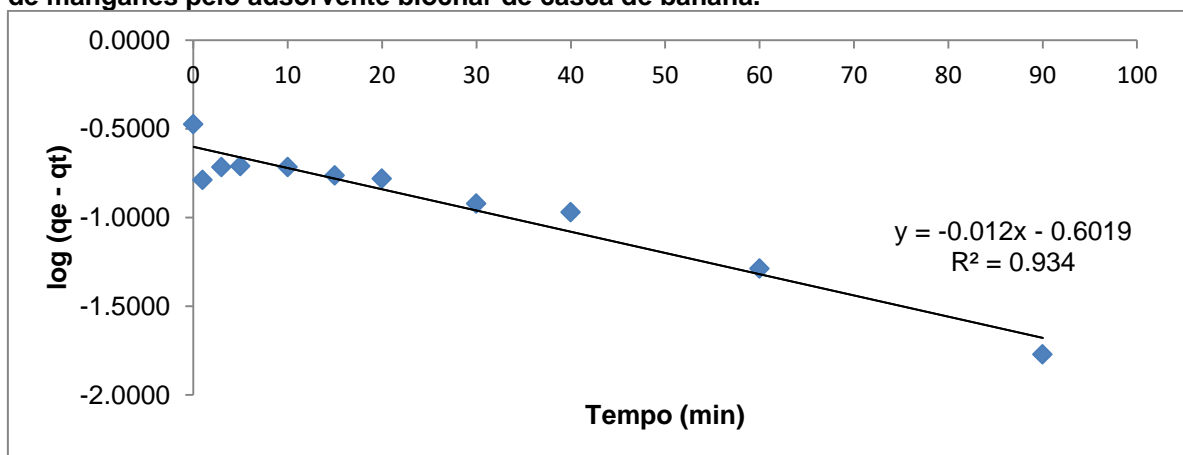


Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 11 e 12 é apresentada a linearização do modelo cinético de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, para a biossorção do manganês pelo biochar de casca de banana.

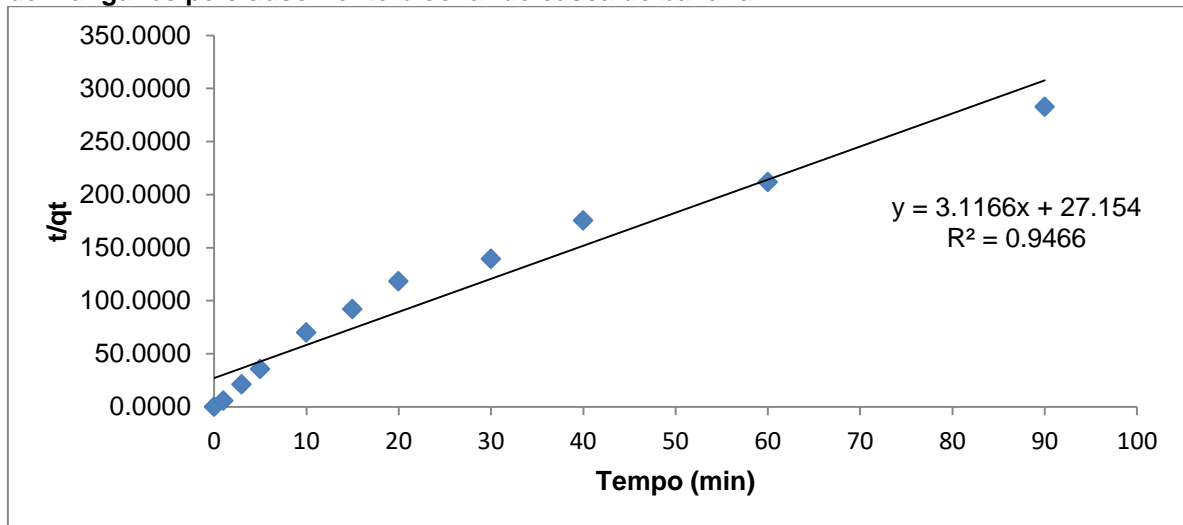
Já com o biochar é possível notar que o ajuste linear do modelo de pseudo-segunda ordem obteve um coeficiente de determinação $R^2 = 0,9466$ mais próximo de 1 e que os dados experimentais são os que mais se aproximam aos resultados teóricos.

Figura 11 - Representação gráfica do modelo linear de pseudo-primeira ordem de biossorção de manganês pelo adsorvente biochar de casca de banana.



Fonte: Autoria própria.

Figura 12 – Representação gráfica do modelo linear de pseudo-segunda ordem de bioissorção de manganês pelo adsorvente biochar de casca de banana.



Fonte: Autoria própria.

Com a plotagem dos gráficos foi possível obter após adição da linha de tendência, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2). A partir desses dados foram calculadas as constantes cinéticas (Tabela 4) dos dois modelos utilizados.

Experimentalmente, a quantidade adsorvida no equilíbrio da casca sem hemiceluloses foi a maior com q_e de $0,4158 \text{ mg g}^{-1}$, seguida da casca com q_e de $0,3773 \text{ mg g}^{-1}$ e do biochar com q_e de $0,3350 \text{ mg g}^{-1}$. Mesmo com esses resultados, na Figura 5 foi possível constatar que o biochar obteve a maior eficiência de remoção, considerando-se o tempo ótimo de remoção. Essa diferença pode ter ocorrido devido a solução do estudo cinético com a casca sem hemicelulose possuir $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Mn a mais.

Rodrigues e Cunha (2012) utilizando a casca de banana para adsorver manganês obtiveram uma capacidade de adsorção de $0,246 \text{ mg g}^{-1}$ com concentração inicial de $0,917 \text{ mg L}^{-1}$, constatando a afinidade da casca de banana pelo manganês.

Tabela 4 – Constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção de Mn através da casca, casca sem hemiceluloses e do biochar de banana.

Constantes cinéticas							
Ads	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	q_e (exp) (mg g ⁻¹)	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	K_1 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	q_e (calc) (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
1	0,3773	0,3295	0,0193	0,9493	0,3667	0,1458	0,8845
2	0,4158	0,3540	0,0216	0,9666	0,4120	0,1539	0,9293
3	0,3350	0,2501	0,0276	0,9340	0,3209	0,3577	0,9466

Legenda: Ads – Adsorvente; 1 – Casca; 2 - Casca sem Hemicelulose; 3 – Biochar.

Fonte: Autoria própria.

Em muitos casos o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo de tempo de contato e geralmente é apropriado durante a fase inicial do processo de adsorção (BARROS, 2014).

Comparando os valores de capacidade de adsorção (q_e calc) obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com o valor obtido experimentalmente (q_e exp), observa-se que os valores do modelo de pseudo-segunda ordem se encontram mais próximos dos dados experimentais, porém para a casca e para a casca sem hemiceluloses os valores de R^2 se aproximam mais com os dos obtidos no modelo de pseudo-primeira ordem.

Feng et al. (2011) afirmam que é necessário que os valores de capacidade de adsorção calculados estejam de acordo com os valores de q_e experimentais, mesmo que os valores do coeficiente de correlação (R^2) sejam muito elevados. Portanto, para todos os materiais estudados o modelo que melhor se aplica é o de pseudo-segunda ordem.

Ou seja, isso representa que houve adsorção química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (GÓMEZ, 2014).

Silva (2014) obteve resultados similares em estudo cinético realizado para a remoção de chumbo (II) através da casca de banana sem hemiceluloses. Os parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem foram: K_1 de 0,06886 min⁻¹, R^2 de 0,9092, q_e (calc) de 7,126889 mg g⁻¹ e para pseudo-segunda ordem foram: K_2 de 0,031873 min⁻¹, R^2 de 0,9974, q_e (calc) 12,5 mg g⁻¹, sendo o q_e (exp) de 8,977 mg g⁻¹. Diante disso o modelo que melhor se ajusta aos seus dados é

o de pseudo-primeira ordem, mesmo o coeficiente de determinação do modelo de pseudo-segunda ordem sendo maior.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os dados obtidos, pode-se verificar que os adsorventes produzidos possuem características similares aos obtidos para outras matérias-primas e que são características que indicam a aplicabilidade em processos de adsorção.

No estudo cinético, percebe-se que os adsorventes possuem uma boa capacidade de retenção do íon manganês, todos com eficiência máxima de remoção (100%), indicando a possibilidade de serem utilizados no tratamento de águas subterrâneas para fins de abastecimento público que estejam contaminadas por esse metal, sem levar em consideração os possíveis interferentes do meio.

Após os dados obtidos no estudo cinético serem ajustados aos modelos lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foi possível constatar que os dados experimentais se ajustaram melhor aos valores teóricos de pseudo-segunda ordem, caracterizando a adsorção como química.

7 RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros recomenda-se:

- Realização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da casca de banana sem hemiceluloses para verificar possíveis diferenças morfoestruturais em relação a casca *in natura* e a possível formação de uma estrutura mais porosa;
- Realização da caracterização dos adsorventes por espectroscopia de infravermelho (IR) para solucionar algumas dúvidas em relação à estrutura e caracterização físico-química;
- Aumentar o tempo de contato, adsorvente e adsorvato, para avaliar melhor o comportamento do adsorvente e possibilidade de dessorção;
- Realização de estudos de isotermas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich para melhor descrição do comportamento do processo de biossorção;
- Realização da biossorção em colunas, para possível aplicação em escala maior.

REFERÊNCIAS

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 15.ed. New.York: APHA, 1985, 541 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. West Conshohocken: ASTM International. Philadelphia, 2007. 2 p.

_____. **ASTM D2854-09**: Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. West Conshohocken: ASTM International. Philadelphia, 2009. 3 p.

_____. **ASTM D2862-10**: Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon. West Conshohocken: ASTM International. Philadelphia, 2010. 6 p.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Atlas Brasil: Abastecimento Urbano de Água**. 2010. Disponível em: <<http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/ResultadosEstado.aspx>>. Acesso em: 24 jun. 2018.

ANDRADE, Robson Carlos de. **Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico**. 2014. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA 2017. Santa Cruz do Sul: **Editora Gazeta Santa Cruz**, 2017. 88 p.

ATHAYDE, Gustavo Barbosa; PEREIRA, João Horácio; NAKANDAKARE, Kátia Cristina; GUARDA, Marcos Justino; RAZERA FILHO, Adriano; SOUZA, Adalberto Amâncio de; VALASKI, Zuleika. Diretrizes da Sanepar na prospecção e monitoramento de aquíferos no estado do Paraná. **Águas Subterrâneas**, 2010.

BAKRY, Frédéric; CARREEL, Françoise; CARUANA, Marie-Line; CÔTE, François-Xavier; JENNY, Christophe; MONTCEL, Hugues Tézenas du. **Les bananiers**. CIRAD and ORSTOM, Paris and Montpellier, France, p. 109-140, 1997.

BARCO, Bruna Aparecida Parede. **Estudo da contaminação por ferro de águas subterrâneas provenientes da região noroeste do estado do Paraná**. 2017. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Departamento Acadêmico de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

BARROS, Thiago Rodrigo Barbosa. **Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências na área de

Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CARDOSO, Josiane Moreira. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de Cocos nucifera L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

CARVALHO, Marilda Nascimento. **Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CATELA, Bruno Miguel Assis. **Estudo da adsorção de fosfatos em colunas de leito fixo contendo cinzas volantes de biomassa – efeito do TRH e da carga de P**. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Energia e Bioenergia, Universidade Nova de Lisboa, 2012.

CHA, Jin Sun; PARK, Sung Hoon; JUNG, Sang-Chul; RYU, Changkook; JEON, Jong-Ki; SHIN, Min-Chul; PARK, Young-Kwon. Production and utilization of biochar: A review. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 40, p.1-15, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>.

CONZ, Rafaela Feola. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.

DEVENS, Kauanna Uyara. **Estudo cinético da remoção de zinco de água residuária de suinocultura utilizando biochar**. 2015. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

DIAS, A. L. B.; SANTOS, P.; AGUIAR, A. C; BARBERO, G. F; MARTÍNEZ, J. Extração de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens* L.) a baixa pressão assistida por ultrassom. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis. **Anais...** . Florianópolis: Cobeq, 2014. p. 1 - 8.

DOWNIE, Adriana; CROSKY, Aland; MUNROE, Paul. Physical Properties of Biochar. In: LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. **Biochar for environmental management: Science and technology**. London: Earthscan, 2009. Cap. 2. p. 13-32. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=w->

CUty_JlfcC&oi=fnd&pg=PA13&dq=physical+properties+of+biochar&ots=coe-JVS0G5&sig=jjXWylWZnOQYjNLxZybf_kxBj_A#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 4 maio 2018.

FENG, Ningchuan et al. 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, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114>.

FRANCO, Carolina Cardoso; CASTRO, Miriã Moreira de; WALTER, Maria Elena. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de Belo Horizonte. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 8, n. 1, p.99-115, 30 maio 2015

GÓMEZ, Dámaris Núñez. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GONDIM, Jussara A. Melo; MOURA, Maria de Fátima V.; DANTAS, Aécia S; MEDEIROS, Rina Lourena S; SANTOS, Klécia M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 25, n. 4, p.825-827, out. 2005.

GOMES, Marco Antonio Ferreira; SPADOTTO, Cláudio A.; LANCHOTTE, Vera Lúcia. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espraído, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-75, jan./dez. 2001.

HARTWIG, Dácio Rodney; SOUZA, Edson de; MOTA, Ronaldo Nascimento. **Química: Química Orgânica**. São Paulo: Editora Scipione, 1999. 391 p.

HOMEM, Eduardo Machado. **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. 2001. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Mestre em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

IBI. International Biochar Initiative. **Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil**. 2014.

LABEGALINI, André. **Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão-mansão: uso como adsorvente e suporte**. 2013. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. **Biochar for environmental management: Science and technology**. London: Earthscan, 2009. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=iqrksC-PT1kC&oi=fnd&pg=PR3&dq=Biochar+for+environmental+management:+an+introduc>

tion&ots=FNdMIG7Yzn&sig=EO7_DdetBFC8Zu_8tnxR00qG02g#v=onepage&q&f=fa
lse>. Acesso em: 03 set. 2017.

LEMES, Marcos José de Lima. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. 248 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências na área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LEMOS, Mara M. G.; DIAS, Cláudio L.; ROCCA, Alfredo C. C.; CASARINI, Dorothy C. P. Metodologia adotada para o abastecimento dos valores de referência de qualidade para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, 2000.

LIMA, Renata Silva de. **Adsorção de azul de metileno em biocarvão do endocarpo do fruto do Ouricuri (*Syagrus coronata* (Mart) Becc.) reativado por reação de fenton**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017

MAIA, Cláudia Maria Branco de Freitas; LIMA, Rúbia Matos de; GUIOTOKU, Marcela. **Efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físico-químicas do biocarvão da fibra do coco**. Embrapa Florestas-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), Colombo, 2013.

MAIA, Cláudia Maria Branco de Freitas. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. In: IX ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 9., 2011, Aracaju. **Embrapa Florestas - Artigo em anais de congresso (ALICE)**. Aracaju: UFS: IHSS, 2011.

MANGRICH, Antonio S.; MAIA, Cláudia M. B. F.; NOVOTNY, Etelvino H. Biocarvão: as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p.48-52, maio 2011.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Portaria Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011**. Brasília, DF: DOU, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.

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

NARCISO, Mônica Gonçalves; GOMES, Luciana Paulo. Qualidade da água subterrânea para abastecimento público na Serra das Areias, Aparecida de Goiânia-GO. **Revista Técnica da Sanepar**, Curitiba, v. 21, n. 21, p. 4-18, jun. 2004.

NÓBREGA, Ísis Patrícia Cardoso. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo**. 2011. 46 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

PADILLA, Elias Ricardo Durango. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: caracterização físico-química e produção de carvão para energia**. 2018. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

PIRES, Viviane das Graças Rodrigues. **Avaliação da pré-oxidação e da clarificação em escala de bancada na remoção de arsênio e manganês em águas de abastecimento**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

RAJKOVICH, Shelby; ENDERS, Akio; HANLEY, Kelly; HYLAND, Charles; ZIMMERMAN, Andrew R.; LEHMANN, Johannes. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperature soil. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 48, p.271-284, out. 2011.

RODRIGUES, Julia Carestiatto; CUNHA, Claudia Duarte. Biossorção de manganês proveniente de drenagem ácida de mina (DAM). In: XX – JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-CETEM, 2012

SARTO, Camila; SANSÍGOLO, Cláudio Angeli. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de Eucalyptus grandis durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p.227-235, 9 nov. 2010.

SCHAFHAUSER, Bruno Henrique. **Estudo da adsorção de chumbo II em lignina modificada a partir do resíduo do milho**. 2014. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, [s.l.], v. 280, n. 1-3, p.1-13, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>.

SILVA, Janice da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 2014. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

SONG, Weiping; GUO, Mingxin. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 94, p.138-145, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.018>.

SOUSA, Priscila Afonso Rodrigues de. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela casca de banana e folhas da *Typha angustifolia* L.** 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

UNRUH, Cornelius. **Adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular.** 2011. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

VALE, Ailton Teixeira do; GENTIL, Luiz Vicente; GONÇALEZ, Joaquim Carlos; COSTA, Alexandre Florian da. Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (*Coffea arábica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*). **Cerne**, Lavras, v. 13, n. 4, p.416-420, out/dez. 2007.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (UFMG), 2005. 63 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1pxhLVxVFHoC&oi=fnd&pg=PA15&dq=sperling+1996+&ots=CixyB42I2p&sig=MaprSJQmpC_G2Fwcj6XOozPeEVI#v=onepage&q=sperling+1996&f=false>. Acesso em: 04 out. 2017.

YOUNG, Brian Jonathan; RIERA, Nicolás Iván; BEILY, María Eugenia; BRES, Patricia Alina; CRESPO, Diana Cristina; RONCO, Alicia Estela. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 76, p. 182-186, 2012.