

UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE DE
ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS
MESTRADO EM ECOLOGIA

PATRÍCIA THEODORO TURIEÑO

REMOÇÃO DE ALUMÍNIO DE EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO FARINHA
DE CASCA DE BANANA NANICA (*Musa acuminata Dwarf Cavendish*)
EM SISTEMA DESCONTÍNUO

SANTOS/SP

2018

PATRÍCIA THEODORO TURIENZO

**REMOÇÃO DE ALUMÍNIO DE EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO FARINHA
DE CASCA DE BANANA NANICA (*Musa acuminata Dwarf Cavendish*)
EM SISTEMA DESCONTÍNUO**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos sob orientação do Prof. Dr. Silvio José Valadão Vicente.

SANTOS/SP

2018

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

Turienzo, Patrícia T.
Remoção de alumínio de efluentes aquosos utilizando farinha de casca de banana nanica (*Musa acuminata Dwarf Cavendish*) em sistema descontínuo.

/ Patrícia T Turienzo, 2018.

N. fls.62.

Orientador: Prof. Dr. Silvio José Valadão Vicente

Dissertação de Mestrado - Universidade Santa Cecília,
Programa de Pós Graduação em Ecologia, Santos, SP, 2017.

1. Farinha de casca de banana. 2. Isotermas de adsorção. 3. Langmuir e Freundlich. 4. Capacidade de carga. I - Vicente, Silvio José Valadão. II - Turienzo, Patrícia Theodoro. III - Remoção de alumínio de efluentes aquosos utilizando farinha de casca de banana (*Musa acuminata Dwarf Cavendish*) em sistema descontínuo.

Elaborada pelo SiBi – Sistema Integrado de Bibliotecas - Unisanta

Dedico esse trabalho a Deus, a minha família e ao meu noivo por me apoiarem em mais uma caminhada da minha vida.

Obrigado por tudo, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, devo agradecer a Deus por me permitir passar por essa jornada e colocar no meu caminho, pessoas que puderam acrescentar conhecimento e ajudar nesse processo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Silvio José Valadão Vicente, por confiar em mim e se dedicar com paciência, ajudando e guiando na realização deste trabalho, mantendo-se sempre muito presente e exercendo de forma exemplar o papel de docente com importantes contribuições no progresso da pesquisa científica e por compartilhar seus sólidos conhecimentos na área da química.

Agradeço aos participantes da minha banca de mestrado, Profa. Dra. Helen Sadauskas Henrique, Profa. Dra. Luciane Alves Maranhão e Dr. Amaury Rezende Carvalho, pela participação e pelas críticas e sugestões que muito valorizaram o conteúdo e forma desta monografia.

Agradeço a Universidade Santa Cecília pela liberação do uso do laboratório de química, disponibilizando os equipamentos para que assim fosse possível realizar os ensaios.

Agradeço aos meus familiares que, por motivos óbvios, tiveram muita participação na obtenção das bananas destinadas aos testes, reservando as cascas de forma correta.

A todos que ajudaram, direta ou indiretamente, a alcançar o meu objetivo, eu agradeço.

”Aproveite cada momento único que a vida te deu. O tempo é um trem só de ida e as lembranças te permitem sentir o gostinho do que passou e não volta mais.”

(Raquel Piffer).

RESUMO

Diversas atividades extrativistas e produtivas estão associadas ao descarte inadequado de metais pesados no meio ambiente, causando danos locais e à jusante destes eventos. Na intenção de disponibilizar uma tecnologia para minimizar estes danos, foi avaliada a utilização de farinha de casca de banana como bioissorvente para a remoção de íons de alumínio de efluentes aquosos. No presente estudo foi desenvolvido o processo de fabricação deste bioissorvente e após os testes, foi possível estabelecer um processo simples, econômico e reprodutivo de produção da farinha da casca da banana que mostrou excelentes características como bioissorvente, resultando na remoção de 97% da contaminação do íon metálico citado quando utilizado nas condições ideais (tempo de contato = 50 min, velocidade de agitação = 100 rpm, massa de bioissorvente = 30 g por litro de solução a ser tratada), com capacidade máxima de adsorção igual a 4,56 mg Al^{3+} /g do bioissorvente. Através das isotermas de adsorção, verificou-se que o processo segue com grande fidelidade o modelo Langmuir 1, sendo portanto termodinamicamente favorável e irreversível sob condições espontâneas. Face ao seu custo marginal, a farinha de casca de banana apresenta enorme potencial para a descontaminação e recuperação de efluentes aquosos.

Palavras Chave: Farinha de casca de banana. Isotermas de adsorção. Langmuir e Freundlich. Capacidade de carga.

ABSTRACT

Several extractive and productive activities are associated to inappropriate disposal of heavy metals in the environment, causing local and downstream damages. Aiming to make available a technology to minimize environment damages, it was evaluated the use of banana peel flour as biosorbent to remove aluminum ions from aqueous effluents. In the present study, it was developed a process for the production of this biosorbent and after experimental tests, it was possible to establish a simple, economic and reproductive process to obtain the flour that showed excellent characteristics as biosorbent, resulting in a removal of 97% of contamination of this metal ion when utilized under ideal conditions (time of contact = 50 min, agitations speed = 100 rpm, mass of biosorbent = 30 g per liter of solution to be treated), showing a maximum capacity of 4.56 mg Al³⁺/g of biosorvente. Through absorption isotherms, it was verified that the process fits the model Langmuir 1, being thermodynamically favorable and irreversible under spontaneous conditions. Considering its marginal cost, this flour presents huge potential for decontamination and recovery of aqueous effluents.

Keywords: Banana peel flour. Adsorption isotherms. Langmuir and Freundlich. Maximum capacity.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Ciclo hidrológico natural.	13
FIGURA 2: Ocorrência natural do mineral bauxita no estado do Pará.	18
FIGURA 3: Membranas seletivas utilizadas na purificação de água.	22
FIGURA 4: Teste descontínuo utilizando “jar-test”	26
FIGURA 5: Cascas de bananas preparadas para o processo de secagem.	30
FIGURA 6: Cascas de banana após a secagem considerada ideal.	36
FIGURA 7: Processo de moagem manual (almofariz e pistilo de porcelana).	36
FIGURA 8: Peneiras 20 e 65 utilizadas na seleção granulométrica da FCB.	37
FIGURA 9: Curva padrão do Al^{3+} representada por médias e desvios padrão.	38
FIGURA 10: Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) indicados por médias e desvios padrão	39
FIGURA 11: Eficiência de adsorção (%) versus concentração de FCB (g/L) indicados por médias e desvios padrão.	40
FIGURA 12: Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) indicados por médias e desvios padrão.	41
FIGURA 13: Capacidade de adsorção (mg/g) versus concentração de Al^{3+} (mg/L) indicados por médias e desvios padrão.	42
FIGURA 14: Representação do modelo Langmuir 1 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.	43
FIGURA 15: Representação do modelo Langmuir 2 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.	44
FIGURA 16: Representação do modelo Langmuir 3 para Al^{3+} em FCB.	44
FIGURA 17: Representação do modelo Langmuir 4 para Al^{3+} em FCB.	45
FIGURA 18: Representação do modelo Freundlich para Al^{3+} em FCB.	45
FIGURA 19: Representação dos modelos mais adequados para Al^{3+} em FCB.	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Metais pesados em efluentes industriais e esgotos domésticos.	14
TABELA 2: Metais pesados, origem e efeitos biológicos em humanos e biota.	16
TABELA 3: Métodos de extração de íons metálicos e suas características.	23
TABELA 4: Previsibilidade da adsorção pelo modelo de Langmuir.	27
TABELA 5: Formas linearizadas das equações de Langmuir e Freundlich.	28
TABELA 6: Reagentes utilizados e respectivos fornecedores.	31
TABELA 7: Resultados dos testes de secagem da casca de banana.	35
TABELA 8: Valores de SS para os modelos matemáticos avaliados.	46

APÊNDICE

APÊNDICE A: Tabela para o gráfico Q_e versus concentração de Al^{3+} .	56
APÊNDICE B: Tabela para o gráfico C_e/Q_e versus C_e - Langmuir 1.	57
APÊNDICE C: Tabela para o gráfico $1/Q_e$ versus $1/C_e$ - Langmuir 2.	58
APÊNDICE D: Tabela para o gráfico Q_e versus Q_e/C_e - Langmuir 3.	59
APÊNDICE E: Tabela para o gráfico Q_e/C_e versus Q_e - Langmuir 4.	60
APÊNDICE F: Tabela para o gráfico $\log Q_e$ versus $\log C_e$ - Freundlich	61
APÊNDICE G – Tabela para o cálculos de Somatória dos Quadrados (SS)	62

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 A degradação dos recursos hídricos	13
1.2 Metais pesados: toxicidade e efeitos biológicos	15
1.3 O metal alumínio	18
1.4 Processos de remoção de íons metálicos de meios aquosos	20
1.5 Biossorção	23
1.6 Isotermas de adsorção	26
2. OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo geral	29
2.2 Objetivos específicos	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	30
3.2 Métodos	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Produção da farinha de casca de banana	35
4.2 Preparação da curva padrão para Al^{3+}	37
4.3. Determinações das condições ideais para a adsorção	38
4.4 Isotermas de adsorção e modelagem matemática	42
5. CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE	55

1. INTRODUÇÃO

1.1 A degradação dos recursos hídricos

A água é o recurso natural mais importante do planeta Terra. Apesar de possuir fórmula molecular extremamente simples (H_2O) e ser formada por dois dos mais comuns elementos químicos (hidrogênio e oxigênio), esta substância tem fundamental importância com participação nos ciclos hidrológicos (Figura 1), biológicos e ecológicos (TUNDISI, 2003).

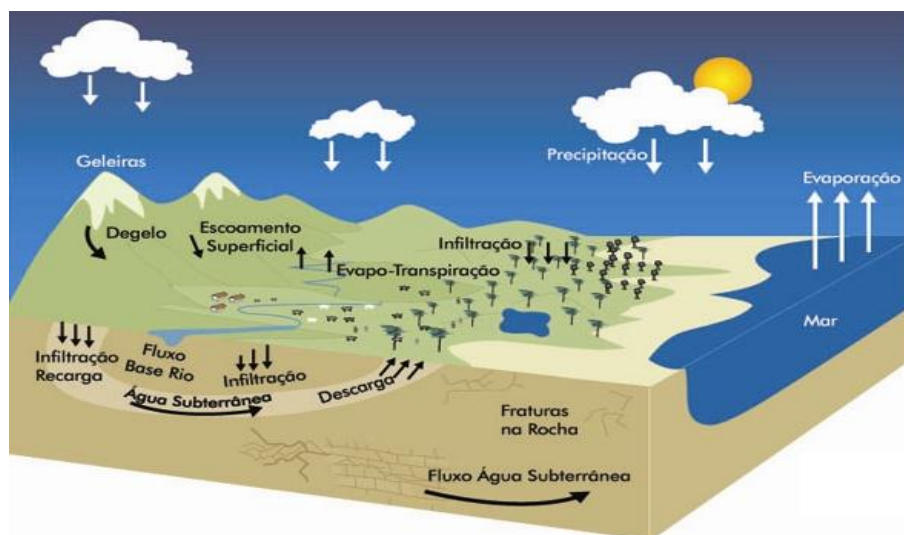


Figura 1: Ciclo hidrológico natural.

Fonte: (Ministério do Meio Ambiente, 2013)

Apesar da imensa quantidade de água existente no nosso planeta (estimada em $1,4 \times 10^9 \text{ m}^3$), aproximadamente 97% da mesma apresenta característica salgada ou salobra, sendo impossível seu consumo pelos seres humanos sem uma complexa e dispendiosa operação de dessalinização prévia. Considerando o restante da água do planeta (estimado em $4,2 \times 10^7 \text{ m}^3$), boa parte é inacessível aos seres humanos por fazer parte das geleiras polares e da cobertura perene de neve de montanhas mais altas (GEISE et al., 2010).

Não obstante esta situação, os já exíguos recursos hídricos utilizáveis ao redor do mundo estão se tornando cada vez mais insuficientes devido à crescente demanda causada pela explosão demográfica atualmente observada e por ações antropogênicas que contaminam (ação de descarte, intencional ou não, de algum

agente, em concentrações que não alteram as relações ecológicas previamente existentes) e/ou poluem (alteração que ultrapassa os limites ecologicamente seguros e que prejudica, direta ou indiretamente, a vida e o bem-estar da biota, causando também danos à qualidade dos recursos afetados) as fontes existentes (NASS, 2002). Os descartes de efluentes oriundos de operações de eletrodeposição, tingimento de tecidos e couros, unidades metalúrgicas, fábricas de tintas, indústrias têxteis, operações de mineração, produção e utilização de fertilizantes e pesticidas, manufatura de baterias automotivas, unidades produtoras de cloro-soda e indústrias de ligas metálicas, dentre outras, alteram estas fontes naturais com o despejo de metais pesados de tipos e origens variadas (DAS et al., 2008; ROCHA et al., 2009; SARAVANAN et al., 2013; AGBOZU e EMORUWA, 2014).

Ações antropogênicas resultantes da industrialização global estão colocando pressão sobre o meio-ambiente pela geração e descarte inadequado de efluentes perigosos contendo metais tóxicos, metalóides, materiais radioativos assim como substâncias orgânicas de origens diversas (incluindo os compostos emergentes). Os efeitos negativos sobre os ecossistemas e os associados riscos à saúde dos organismos vivos requer o estabelecimento de novos padrões na detecção e no tratamento de agentes poluidores (FOMINA e GADD, 2014).

Diversas atividades extrativistas e produtivas já citadas estão comumente associadas ao descarte, frequentemente inadequado, de diversos metais pesados causando agressões ambientais e danos à biota local. Na Tabela 1 podem ser visualizados alguns dos metais pesados associados a incidentes ambientais e suas operações geradoras (adaptado de KLEINUBING, 2006; LIU & SUN, 2013).

**Tabela 1: Metais pesados em efluentes industriais e esgotos domésticos.
(adaptado de Kleinubing, 2006; Liu & Sun, 2013).**

Indústrias	Metais
Operações de mineração	Cátions: Cu, Al, Zn, Pb, Mn, U e outros. Ânions: Cr, As, Se, V e outros.
Operação de galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn, Al
Geração de energia (queima de carvão)	Cu, Cd, Mn, Zn e outros.
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am e outros.
Operações especiais	Hg, Au e outros metais preciosos.
Esgotos domésticos	Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Al, Cr, Cd.

Diversos metais são constituintes naturais das rochas que compõe a crosta terrestre e, por este motivo, sua lenta e contínua dissolução por efeito das chuvas e correntes de água acaba resultando em pequenas e não tóxicas concentrações na maioria dos corpos de água. Em baixas concentrações, alguns destes elementos atuam como micronutrientes essenciais aos organismos vivos. Já em concentrações mais elevadas, os mesmos podem atingir níveis de poluição, causando envenenamentos severos com efeitos deletérios e até a morte dos organismos afetados (HASHIM et al., 2011).

Como os íons metálicos não são biodegradáveis, os mesmos acabam se acumulando nos corpos de água e, conseqüentemente, nos seres vivos que os utilizam, podendo causar diferentes danos bioquímicos (DÁVILA-GUSMÁN et al., 2013). Para os humanos, a extrema toxicidade de alguns metais pesados pode afetar as funções mentais e causar danos a diversos órgãos, tecidos e fluídos como cérebro, pulmões, fígado, sangue, rins e sistema reprodutivo, dentre outros (SATHASIVAM e HARIS., 2010; AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007).

1.2 Metais pesados: toxicidade e efeitos biológicos

As formas químicas mais tóxicas dos íons metálicos são aquelas que apresentam número de oxidação mais estável. Dentre as várias opções, pode ser citado como as formas mais tóxicas o Pb^{2+} mas não o Pb^{4+} , o Cu^{2+} mas não o Cu^{+} , o Hg^{2+} mas não o Hg^{+} e o As^{3+} mas não o As^{2+} ou o As^{5+} . Uma vez absorvidos, estes íons podem reagir com importantes biomoléculas como proteínas, glicolípídeos e moléculas sulfuradas, formando compostos extremamente biotóxicos que apresentam alta estabilidade e, portanto, alta permanência nos organismos (DURAIBE et al., 2007).

Quando ocorre a liberação destes íons no ambiente, diferentes fenômenos físicos e químicos como reações ácido/base, precipitação/dissolução, oxidação/redução, sorção/dessorção e troca iônica afetam suas mobilidades e conseqüentemente suas toxicidades. As taxas e as extensões destas alterações vão depender de fatores químicos como pH, capacidade de formar complexos com outros constituintes presentes e habilidade de promover reações e/ou trocas químicas com materiais geológicos e de natureza orgânica (EVANKO e DZOMBAK, 1997).

Na Tabela 2 estão listados alguns metais pesados, suas possíveis origens e efeitos causados pela exposição aos mesmos (adaptado de Castro, 2006; Giltelman, 1989).

Tabela 2: Metais pesados, origem e efeitos biológicos em humanos e biota.
(adaptado de Gitelman, 1989; Castro, 2006; Miguel Jr, 2007)

Metal	Origem	Efeitos
Alumínio	Mineração, produção do metal, produção de peças, síntese química, tratamento de água.	Humanos: deposição no cérebro com possível relação com síndrome de Alzheimer e doença de Parkinson, deposição nos ossos, afeta absorção de outros minerais, afeta trato digestório, músculos, efeitos hepáticos e renais.
Arsênico	Metalurgia, minerais naturais, combustíveis fósseis, fontes geotermiais.	Humanos: irritantes a pele, ceratose, câncer, distúrbios gastrointestinais e problemas cardíacos. Biota (geral): carcinogênico, problemas reprodutivos, má formação generalizada.
Cromo	Ligas metálicas, pigmentos, galvanoplastia, curtumes.	Humanos: alergias, danos estomacais e respiratórios, problemas imunológicos, danos aos rins e fígados, alterações genéticas, câncer e morte. Organismos aquáticos: bioacumulação nos tecidos, mutações, danos imunológicos.
Manganês	Galvanoplastia, alimentos contaminados com agrotóxicos, ligas metálicas.	Humanos: problemas no trato respiratório e cérebro, mal de Parkinson, bronquite, paralisia, impotência masculina e pneumonia. Biota: danos enzimáticos, crescimento anormal, má formação óssea, carcinogênico, problemas reprodutivos, morte.
Mercúrio	Queima de carvão, produção de cloro-soda, mineração, equipamento médico.	Humanos: tremores, gengivites, distúrbios psicológico, aborto espontâneo, má formação fetal, danos ao cérebro e sistema nervoso central. Animais: acumulação especialmente em peixes e crustáceos, altamente tóxicos, desordens neurotoxicológicas, câncer.
Selênio	Metalurgia, irrigação de solos, lâmpadas, combustíveis fósseis.	Humanos: danos ao sistema nervoso, fadiga, tontura, problemas musculares e cardíacos, danos ao fígado e aos rins, morte. Biota: problemas reprodutivos, defeitos fetais, acúmulo nos tecidos com danos variados, problemas circulatórios.

A capacidade tóxica de qualquer íon metálico depende não só de sua identidade química, mas também da sua concentração. Como exemplos, podem ser citados os metais Mn, Co, Zn, Cu e Se que, mesmo em concentrações inferiores a

100 µg/L, já são capazes de interferir em diversos processos bioquímicos nos animais e vegetais (KLEINUBING, 2006).

Fato a ser considerado como agravante ocorre para alguns cátions metálicos que podem participar de reações altamente específicas, combinando-se com metaloenzimas que possuem algum elemento metálico em sua composição. A formação de ligações extremamente estáveis com os sítios ativos das referidas proteínas resulta em efeitos tóxicos de alta intensidade, pois implicam na mudança da geometria tridimensional destas macromoléculas, alterando parcial ou totalmente sua função (HOMEM, 2001).

Diferentes estudos têm sido realizados em relação aos corpos de água e aos oceanos. Na maioria deles foi confirmado que concentrações acima dos limites estabelecidos causam significantes riscos à biota. Por este motivo, a maioria dos países possui legislações ambientais como, por exemplo, o CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA no Brasil, o qual estabelece limites de concentrações de contaminantes para cada componente químico e como a fiscalização deve ser exercida a fim de controlar o nível destas ocorrências (AMARASINGUE e WILLIAMS, 2007).

Nas últimas décadas, a presença de metais pesados em corpos de água tem sido associada a problemas ambientais com sérias ocorrências de envenenamento, toxicidades agudas e crônicas. Concentrações da ordem de 0,1 mg/L de cobre, 0,005 mg/L de chumbo e cromo, e 0,001 mg/L de cádmio, níquel e arsênico já foram relacionadas à ocorrência de problemas e doenças fatais para seres humanos. Daí a necessidade da remoção dos metais pesados das fontes aquíferas tem se tornado um importante argumento dentro da comunidade científica e dos órgãos reguladores (LO et al., 2012).

Diversas ocorrências com consequências ambientais catastróficas já foram registradas e dentre elas, pode ser destacada a da baía de Minamata (Japão) no qual mercúrio foi despejado em quantidades nocivas por uma unidade de acetaldeído e policloreto de vinila (PVC), causando alterações cerebrais e mortes de humanos. Também pode ser citada a contaminação do Rio Jintsu (Japão) onde o descarte continuado de cádmio levou à manifestação da doença “Itai-Itai” que afeta o desenvolvimento e a estrutura dos ossos em humanos, podendo levar à morte (SUD et al., 2008).

1.3 O metal alumínio

O alumínio é um metal brilhante e leve, com número atômico 13 e massa atômica 26,98. Pertence a família 3A da Tabela Periódica dos Elementos e apresenta valência +3 em condições normais, sendo o terceiro elemento mais abundante na face da Terra (atrás apenas do oxigênio e do silício) e o metal mais abundante de todos. Apresenta-se sempre na forma de cátion devido à sua alta reatividade química e participa de vários minerais como a caulinita e a gibsit, além da bauxita ou trióxido de alumínio (Al_2O_3) em ocorrência vista na Figura 2, que é sua principal forma de ocorrência na natureza (McBRIDE, 1994).



Figura 2: Ocorrência natural do mineral bauxita no estado do Pará.

Fonte: (Folha de São Paulo, 2017)

Além de abundante e barato, este metal possui baixo ponto de fusão (cerca de 660 °C dependendo da pureza, comparado a 1500 °C do aço), peso específico igual a 2,70 g/cm³ (35% do aço), forma uma fina e aderente camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3) que lhe confere elevada resistência química, possui excelente condutividade elétrica e térmica, alta refletividade ótica (propicia a utilização em luminárias), é antimagnético e 100% reciclável. Todas estas propriedades conferem a este metal uma extrema versatilidade e inúmeras oportunidades de utilização industrial e domiciliar (ABAL, 2017).

O alumínio apresenta efeitos deletérios à saúde humana e, aparentemente, não há nenhuma evidência de sua participação em qualquer processo vital. Sua

utilização em algumas estações de tratamento de água aumenta sobremaneira sua presença no dia a dia e nos esgotos domésticos que, muitas vezes, são descartados nos corpos de água sem o tratamento adequado (LIU & SUN, 2013). Em um trabalho de compilação realizado por Miguel Jr (2007), as seguintes características já foram documentadas:

- a) O excesso de alumínio interfere negativamente na absorção de outros metais importantes como o selênio e o potássio;
- b) Pode causar problemas no trato digestório, já tendo sido associado a constipações intestinais e cólicas abdominais;
- c) Já foi associado a problemas cerebrais como cefaleia, falhas da memória, distúrbios de aprendizado, hiperatividade, crises convulsivas e demência pré-senil, dentre outros;
- d) Foram identificadas altas concentrações deste metal no tecido cerebral de pessoas falecidas em função da síndrome de Alzheimer e doença de Parkinson, levantando suspeitas de associação destes fatos;
- e) A presença deste metal já foi associada à anorexia e à diminuição das funções hepáticas e renais.

O alumínio parece ampliar os mecanismos neurotóxicos no cérebro, o que pode causar alterações dos seus processos básicos, sendo que sua acumulação pode afetar o hipocampo e o prosencéfalo. Nos ossos, o alumínio pode interferir na captação de cálcio, levando ao aparecimento da osteomalácia e da osteoporose (BASSI et al., 2016). Daí a necessidade da redução do mesmo nas fontes destinadas ao abastecimento humano.

Em função do descarte inadequado de esgotos domésticos e efluentes industriais, a presença desse cátion metálico tem sido documentada em corpos de água e sistemas estuarinos. Como exemplo pode ser citado o trabalho de Jesus et al. (2004) no qual foram reportados níveis entre 29 e 213 mg/g de alumínio no sistema estuarino de Vitória – ES. Na mesma linha, Garlipp et al. (2010), reportaram

concentrações significativas em sedimentos estuarinos em Goiana-Megaó no estado de Pernambuco, em área sob influência da atividade de agricultura e carcinicultura, encontrando valores entre 1,27 e 1,71 mg/g de alumínio em seu estudo de variabilidade histórica. Considerando um ambiente lacustre (Riacho Cambé, Londrina-PR), Ishikawa et al. (2009) determinaram quantidades muito variáveis de alumínio dependendo da localização de amostragem, mas todos com comprovação da presença deste íon metálico. Após a amostragem em seis pontos, foram encontrados valores entre 2 e 10 mg/g, o que atesta que o regime do corpo de água tem influência fundamental na poluição dos sedimentos. Estes resultados atestam a constante presença deste íon em diferentes ambientes aquosos, sugerindo a necessidade do desenvolvimento e aplicação de métodos para a eliminação destas situações.

1.4 Processos de remoção de íons metálicos de meios aquosos

Devido à importância da recuperação dos recursos hídricos contaminados com diferentes agentes, diferentes processos físico-químicos e biológicos têm sido desenvolvidos para possibilitar a remoção de íons metálicos de efluentes líquidos, sendo que cada um apresenta vantagens e limitações próprias (SUD et al., 2008). Na sua revisão, Hashim et al. (2011) discutiram vários destes processos e suas principais características, sendo que alguns estão sumarizados a seguir.

a) Captação biológica

Esta opção utiliza a capacidade de certas plantas e micro-organismos de absorver diferentes íons metálicos presentes em efluentes aquosos. Como desvantagem, simultaneamente é observado o crescimento do organismo vivo atuante, o que resulta em necessidade de descarte posterior desta biomassa potencialmente contaminada.

b) Tratamento químico

A contaminação de lençóis subterrâneos pode requerer ações sobre grandes áreas, tornando o tratamento dispendioso ou tecnicamente inaceitável. Diferentes substâncias químicas podem ser aplicadas para reduzir ou eliminar a

toxicidade ou a mobilidade dos íons metálicos, convertendo-os em formas inativas. Reações de oxirredução ou de neutralização são geralmente utilizadas nestas opções.

c) Lavagem de solo

Envolve a descontaminação do solo com água ou agentes extratores como ácidos, surfactantes ou quelantes, dentre outros. A seguir, o agente extrator deve ser eliminado por técnicas variadas como membranas seletivas, imobilização química ou precipitação. Nestes tratamentos, a permeabilidade do solo é importante para a eficiência final do processo.

d) Biossorção por resíduos agrícolas

Variados resíduos de origem agrícola como cascas de arroz, fibras de coco, ramos e folhas de uvas, casca de nozes, serragem de acácia, sobras de azeitonas, borra de café e muitos outros têm se mostrado capazes de adsorver diferentes íons metálicos com a vantagem de apresentar custo marginal uma vez que seriam descartados após produção. Este assunto será discutido em maiores detalhes no item 1.5 deste estudo.

e) Carvão ativado

Estudos já mostraram a eficiência do carvão ativado para a supressão de vários metais como As^{3+} , As^{5+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , dentre outros. Vários materiais podem ser utilizados para a produção deste adsorvente como casca de coco, turfa, e madeiras.

f) Membranas seletivas

Estes materiais podem ser utilizados para a segregação e concentração dos contaminantes em meios líquidos, de modo a tornar mais eficiente seus descartes (Figura 3). Podem ser divididas em membranas eletrolíticas, poliméricas, de ultrafiltração, de nanofiltração etc., mas todas apresentam elevados custos operacionais.



Figura 3: Membranas seletivas utilizadas na purificação de água.

Fonte: (Portal Fator Brasil, 2017)

g) Remediação por eletrodeposição

A passagem de corrente elétrica na solução contaminada pode ser utilizada para retirar íons metálicos na forma de seus metais correspondentes. A seletividade do processo depende basicamente do pH e da voltagem aplicada, sendo que os metais obtidos podem ser reciclados.

h) Barreiras permeáveis

Consiste na colocação de uma barreira física contendo um meio reativo de modo a interceptar o fluxo superficial ou a pluma subterrânea do efluente ou do corpo de água contaminado. O fluxo através desta barreira cria condições para que possa ocorrer fenômeno químico efetivo que resulte na imobilização (aprisionamento químico) do agente poluidor.

A Tabela 3 representada a seguir apresenta alguns dos processos comumente utilizados na redução ou supressão de metais pesados de efluentes líquidos, relatando de forma simplificada suas aplicações, vantagens e desvantagens de seu uso (BELHATECHE, 1995). Deve ser levada em consideração que diferentes limitações físicas, químicas, econômicas ou logísticas podem impedir ou limitar o uso de determinados processos de purificação de corpos de água ou efluentes industriais.

Tabela 3: Métodos de extração de íons metálicos e suas características.
(adaptada de BELHATECHE, 1995)

Processo	Aplicações	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Metais, íons em geral	Remoção de constituintes dissolvidos, baixa custo de operação e manutenção, operação simples.	Emissões voláteis, requer o manuseio e o armazenamento de reagentes, produção de rejeitos, difícil remoção seletiva, requer o uso de aditivos químicos.
Osmose reversa	Baixas concentrações	Remoção de constituintes dissolvidos, fácil operação, não produz rejeito, água pode ser reutilizada.	Alto custo de investimento e operação, difícil remoção efetiva, difícil manutenção, suscetível à formação de incrustações.
Extração tipo líquido-líquido	Alguns metais e compostos orgânicos	Remoção de constituintes dissolvidos, baixo custo de investimento, fácil operação.	Emissão de compostos voláteis, alto consumo de energia, difícil manutenção, geração de efluentes a serem tratados.
Adsorção	Alguns metais	Remoção de constituintes dissolvidos, baixo custo de investimento, fácil operação.	Suscetível à formação de incrustações, odor, crescimento de bactérias, alto custo de operação.

1.5 Bioissorção

Atualmente os metais pesados são considerados entre os poluentes mais importantes e prejudiciais ao meio-ambiente, tendo se tornado um sério problema de saúde pública em praticamente todo o mundo industrializado. Efluentes industriais e municipais (com características predominantemente domiciliares) quase que invariavelmente contêm diferentes íons metálicos que necessitam ser retirados (ou pelo menos reduzidos a concentrações não perigosas) de modo a permitir a reutilização da água, uma vez que fontes não poluídas deste recurso natural estão cada vez mais escassas (DEMIRBAS, 2008; TREVIÑO-CORDERO et al., 2013).

Em função das características apresentadas na Tabela 3, diferentes linhas de pesquisa buscando novas e econômicas tecnologias para a remoção de íons metálicos existentes em efluentes aquosos estão sendo direcionadas para a bioissorção. Deve ser notado, entretanto, que esta técnica já era conhecida há décadas (DAS et al., 2008; PRASAD e ABDULLAH, 2009).

Conforme Diniz et al. (2008), o termo bioissorção basicamente é utilizado

para processos de natureza passiva, que têm a capacidade de sequestrar substâncias de origem orgânica ou inorgânica de um meio líquido pela ação de diferentes tipos de biomassa não viva. Para apresentar aplicabilidade econômica, o bioissorvente deve ser abundante, regenerável, seletivo e barato.

Nas últimas décadas, atenção especial tem sido dada ao uso de adsorventes naturais para substituir os produtos tradicionais como carvão ativado, bentonita e zeólitos, e a principal argumentação é o custo marginal destes primeiros. Em geral, estes materiais são produzidos em larga escala como sobras de processos industriais ou da agricultura. Devido ao baixo custo, estes materiais podem ser descartados no fim da vida útil, evitando regenerações muitas vezes dispendiosas (BABEL e KURNIAWAN, 2003; PRABHAKARAN et al., 2009; ROCHA et al., 2009).

Numerosos estudos já foram realizados mostrando que resíduos quase sem valor comercial apresentaram interessantes resultados no abatimento de metais pesados de efluentes aquosos. Dentre muitos outros, já foram testados e aprovados cascas de madeiras, serragem, cascas de manga, tabaco, cascas de Durian, polpas da obtenção de óleo de palma, fibras de coco, cascas de laranja, beterraba, cascas de castanhas, folhas de chá, borra de café, cascas de arroz, farelo de trigo, quitina e quitosana, palha de trigo, carapaças de caranguejos e algas secas (BABEL e KURNIAWAN, 2003; WITEK-KROWIAK et al., 2011; KENG et al., 2014).

Os bioissorventes têm o potencial de serem utilizados com sucesso na redução de íons poluentes em efluentes líquidos mesmo com baixas concentrações destes íons. Esta característica advém da presença de sítios ativos na superfície dos bioissorventes que podem se ligar às cargas positivas dos cátions metálicos devido, principalmente, a fenômenos eletrostáticos. Todavia, este processo como um todo geralmente é bastante complexo, podendo apresentar diferentes fenômenos físico-químicos interconectados como troca iônica, complexação, microprecipitação e interações eletrostáticas (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Diversas funções químicas podem ser responsáveis pela capacidade de adsorção dos bioissorventes, sendo que a maioria apresenta ligações polarizadas que podem atrair e aprisionar os cátions metálicos presentes nas soluções aquosas. As funções orgânicas carbonila ($-\text{CO}-$), carboxila ($-\text{COOH}$), álcool

($-\text{H}_2\text{C}-\text{OH}$), aldeído ($\text{HC}=\text{O}-\text{CH}_2-$), hidróxido ($-\text{OH}$), cetona ($-\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}-$); anel fenólico ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$) e sulfóxido ($-\text{S}=\text{O}$), dentre outros, atendem a este requisito e suas presenças tornam o material avaliado, um candidato potencial a apresentar a capacidade de sequestrar cátions de soluções aquosas (AZOUAOU et al., 2010; DÁVILA-GUSMÁN et al., 2013; CHAO et al., 2014).

A remoção de metais pesados utilizando rejeitos produzidos em atividades associadas à agroindústria têm sido intensivamente investigados devido à abundância dos mesmos e ao seu baixo preço. Muitos estudos têm verificado que estes materiais podem ser comparados ao carvão ativado na eficiência, mas seus custos são irrisórios considerando-se a remediação de cursos de água contaminados ou o tratamento de efluentes industriais antes do descarte. Estes ainda podem ser considerados na recuperação de metais preciosos existentes em pequenas concentrações em efluentes, o que já foi comprovado com resultados economicamente compensatórios (FEBRIANTO et al., 2009).

A biossorção é um fenômeno físico-químico passivo e não metabólico que é produzido por interações entre um biossorvente e um soluto presente no meio líquido. É considerado um processo de alta velocidade e sua taxa é governada pelo tipo predominante de fenômeno já que pode incluir simultaneamente vários mecanismos como já citado previamente (WITEK-KROWIAK ET AL., 2011) como troca iônica, coordenação, quelação, adsorção, microprecipitação, interações eletrostáticas etc.. O conjunto de fenômenos ocorre em reações de equilíbrio reguladas por parâmetros termodinâmicos. Em um dado momento do processo, são estabelecidas relações entre as concentrações do soluto livre e adsorvido no biossorvente, as quais dependem de diversos fatores como temperatura, pH, força iônica do meio etc. (FEBRIANTO et al., 2009).

Os biossorventes podem ser utilizados em processos descontínuos (ou em bateladas) como exibido na Figura 4 ou em procedimentos contínuos (em colunas de adsorção). No primeiro caso, a solução a ser estudada é adicionada juntamente com o biossorvente em um reservatório, sendo promovida agitação de modo a provocar o encontro dos íons a serem retidos com as partículas do material adsorvente. Ao final do processo, o biossorvente pode ser separado por filtração ou centrifugação e a solução já tratada pode ser descartada adequadamente. Na segunda opção, o biossorvente é empacotado em uma coluna de adsorção e a solução é permeada através do leito para provocar o contato íntimo dos dois

componentes. Após a saturação do leito, o mesmo pode ser regenerado ou substituído por material ativo (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).



Figura 4: Teste descontínuo utilizando “jar-test”.

Fonte: (Favershan House Group Ltd., 2015)

1.6 Isotermas de adsorção

Em vista do desenvolvimento e bons resultados dos processos de adsorção, diferentes modelos têm sido propostos e utilizados para efetuar simulações, acompanhar testes experimentais, equacionar o modelo matemático, pesquisar o mecanismo (ou mecanismos) predominante, quantificar as características principais e determinar a sua eficiência no ponto de equilíbrio. Dentre estes modelos, os mais comumente utilizados são os idealizados por Langmuir e por Freundlich (DAS et al., 2008; AZOUAOU et al., 2010; FOO e HAMEED, 2010; FOMINA e GADD, 2014).

O modelo de Langmuir (desenvolvido no século passado e ainda bastante utilizado nestes estudos) parte do pressuposto que a adsorção ocorre formando uma única camada (“monolayer”) sobre a superfície do adsorvente. Assume também que a monocamada obtida no ponto de equilíbrio é uniforme, simples, infinita e que os íons adsorvidos não sofrem dessorção espontânea (LANGMUIR, 1916; DAS et al., 2008). Este modelo é bastante simples de ser aplicado e segue a Equação 1 mostrada a seguir

$$Q_e = (Q_m \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad \text{Equação 1}$$

onde Q_e representa a capacidade de adsorção nas condições obtidas no ponto de equilíbrio, Q_m representa a capacidade máxima de adsorção no mesmo ponto, K_L é a constante de Langmuir que está relacionada à energia livre de adsorção e C_e representa a concentração do soluto não adsorvido no ponto de equilíbrio.

Uma vez determinados os valores das variáveis Q_e e K_L , poderá ser calculado o valor do parâmetro de equilíbrio R_L (que tem natureza adimensional) através da Equação 2 demonstrada a seguir,

$$R_L = 1/(1+K_L \cdot Q_e) \quad \text{Equação 2}$$

Com o valor de R_L , a favorabilidade do processo de adsorção em estudo é determinada utilizando os intervalos exibidos da Tabela 4 (ROCHA et al., 2009).

Tabela 4: Previsibilidade da adsorção pelo modelo de Langmuir.
(adaptado de Rocha et al, 2009)

Parâmetro de equilíbrio	Característica do processo
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 0$	Irreversível
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável

O modelo de Freundlich admite que o fenômeno da adsorção se desenvolve conforme um evento complexo e em multicamadas (“multilayer”). Preconiza ainda que o adsorvente apresenta sítios ativos irregulares, com energias de adsorção dessemelhantes (FREUNDLICH, 1906; SATHASIVAM e HARIS., 2010). Um modelo logarítmico pode ser utilizado para avaliar a retenção dos íons adsorvidos nos sítios ativos devido à alta heterogeneidade da superfície, e a capacidade de adsorção pode ser determinada experimentalmente através da Equação 3

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3}$$

onde K_F representa a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção do processo e n é o expoente de Freundlich relacionado à eficiência do processo. De acordo com este modelo, se o valor de n está entre 2 e 10, então o processo, como um todo, é favorável.

Uma maneira usual de facilitar o uso destes dois modelos é transformar as equações citadas nas suas respectivas formas linearizadas que estão demonstradas na Tabela 5.

Tabela 5: Formas linearizadas das equações de Langmuir e Freundlich.
(adaptado de FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1916)

Isoterma	Forma linear	Gráfico
Freundlich	$\log Q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e$	$\log Q_e \times \log C_e$
Langmuir-1	$C_e/Q_e = (1/Q_m) \cdot C_e + 1/(K_L \cdot Q_m)$	$C_e/Q_e \times C_e$
Langmuir-2	$1/Q_e = 1/(K_L \cdot Q_m) \cdot (1/C_e) + 1/Q_m$	$1/Q_e \times 1/C_e$
Langmuir-3	$Q_e = Q_m - (1/K_L) \cdot (Q_e/C_e)$	$Q_e \times Q_e/C_e$
Langmuir-4	$Q_e/C_e = (K_L \cdot Q_m) - (K_L \cdot Q_e)$	$Q_e/C_e \times Q_e$

Considerando as informações acima, verifica-se o grande potencial de uso de biossorventes de origem vegetal na despoluição de corpos de água e de efluentes industriais ou domésticos. A intenção deste estudo foi avaliar a possibilidade da utilização de farinha obtida da casca de banana para esta atividade. Levando-se em conta o descarte dos resíduos domésticos e da indústria de alimentos, o reaproveitamento das cascas da banana teria emprego duplamente benéfico: redução do descarte de material orgânico e redução dos níveis deste contaminante em meios aquosos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a utilização de farinha produzida da casca de banana para a remoção de íons alumínio (Al^{3+}) de soluções aquosas, visando sua eliminação ou redução em corpos de água ou efluentes contaminados por este íon.

2.2 Objetivos específicos

- a) Desenvolver o processo de fabricação de farinha de casca de banana para ser utilizado como bioissorvente;
- b) Realizar ensaios em processo descontínuo para identificar as condições ideais (tempo de contato, massa de adsorvente e velocidade de agitação) para o processo de remoção de Al^{3+} de soluções aquosas;
- c) Aplicar diferentes modelos matemáticos (isotermas) para identificar as características do processo de adsorção do Al^{3+} utilizando farinha de casca de banana como bioissorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Farinha de casca de banana

Neste estudo, foi produzido e utilizado um bioissorvente a partir da casca de banana nanica (*Musa acuminata Dwarf Cavendish*) na forma de uma farinha, designada daqui para frente por FCB (farinha de casca de banana).

As frutas foram adquiridas no comércio local (Santos/SP), e as cascas foram conservadas em geladeira a 4 °C por, no máximo, 48 horas antes de iniciar o processo de fabricação da FCB, a fim de evitar contaminações microbiológicas (fungos ou bactérias).

As cascas assim reservadas foram levadas ao laboratório B-05 da Universidade Santa Cecília e submetidas ao processo de secagem em estufa para posterior moagem e classificação granulométrica antes do uso. Para facilitar a secagem do material, as cascas foram cortadas e dispostas em formas de alumínio (Figura 5).



Figura 5: Cascas de bananas preparadas para o processo de secagem.

Após a secagem, as cascas foram moídas manualmente com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana e a seguir passada em peneiras para obtenção de distribuição granulométrica constante. Sua umidade foi determinada (item 3.2.2) a

fim de ser descontada durante a pesagem da FCB para os testes. A FCB pronta para uso foi acondicionada em frascos âmbar com tampa de rosca e batoque acoplado até o momento do uso.

Visando-se obter as características desejadas (umidade abaixo de 0,5%, distribuição granulométrica homogênea que assegure que o material nem decante e nem flutue durante os testes e porosidade que propicie a penetração dos íon Al^{3+} nos poros do biosorvente), a temperatura e o tempo de secagem assim como os métodos de moagem e classificação granulométrica foram desenvolvidos experimentalmente e todas as variáveis avaliadas estão descritas no item Resultados e Discussões (ver item 4.1).

3.1.2 Reagentes

Para a realização deste estudo, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Reagentes utilizados e respectivos fornecedores.

Reagente	Fórmula molecular	Fornecedor
Acetato de sódio trihidratado	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Labsynth LTDA.
Ácido acético	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Neon Comercial LTDA
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Labsynth LTDA.
Ácido clorídrico	HCl	Neon Comercial LTDA
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Neon Comercial LTDA
Cloridrato de hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	Neon Comercial LTDA.
Eriocromo cianina R	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$	Labsynth LTDA.
Sulfato de alumínio e potássio	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Nox Solution LTDA.

3.1.3 Solução estoque do íon alumínio

Para os testes, foram utilizadas soluções de Al^{3+} com concentrações variando

entre 10 e 200 mg/L. A fim de aumentar a precisão destas concentrações, as mesmas foram preparadas por diluição utilizando água destilada de uma solução estoque contendo 400 mg/L. Para a preparação da solução estoque, pesou-se 7,0332 gramas de sulfato duplo de alumínio e potássio duodecahidratado ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Esse sal foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, dissolvido em água destilada (pH entre 5,8 e 6,0 e temperatura entre 20 e 25 °C) e avolumado com a mesma água destilada até completar 1000 mL. Para a preparação das soluções de trabalho, foram feitas as diluições adequadas desta solução estoque.

3.2 Métodos

3.2.1 Determinação da concentração de alumínio

Para as determinações do íon Al^{3+} , foi escolhido o método 3500-Al-B descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (CLESCERI et al., 1999) utilizando-se espectroscopia visível. Foram introduzidas pequenas alterações para possibilitar a medição de concentrações de Al^{3+} mais altas que os limites recomendados na referência citada.

Basicamente, em um balão volumétrico de 25 mL foram adicionados 10 mL de amostra (previamente filtrada para eliminar a FCB e adequadamente diluída), 0,5 mL de ácido sulfúrico 0,02 N, 0,5 mL de ácido ascórbico 1g/L, 2,5 mL de solução tampão de acetato de sódio, 2,5 mL de solução de corante Eriocromo cianina R 6 g/L e água destilada até completar o volume. Após a adição dos reagentes, aguardou-se entre 5 e 10 minutos para o término da reação e realizou-se a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro Celm modelo E225-D, em comprimento de onda de 535 nm. A fim de zerar o equipamento, foi preparado um branco de modo semelhante ao descrito acima, substituindo-se a amostra por 10 mL de água destilada.

Antes da realização dos ensaios, construiu-se a curva padrão (ou curva de calibração) para o Al^{3+} utilizando padrões contendo de 1,0 a 20,0 mg/L deste íon. Estes padrões foram obtidos pela diluição adequada da solução estoque. A curva padrão foi construída plotando-se a absorbância (UA) medida no espectrofotômetro versus a concentração de alumínio (mg/L) dos padrões.

3.2.2 Determinação do teor de umidade

Antes de seu uso, a umidade residual da FCB foi determinada para que as massas adicionadas nos ensaios fossem exatas (base seca). Esta umidade foi determinada conforme Pregnotatto e Pascuet (2005), conforme descrito a seguir.

Uma cápsula de porcelana foi previamente lavada, colocada para secagem em estufa a 105 ± 5 °C por uma hora, esfriada até temperatura ambiente $+3$ °C em dessecador e sua massa foi determinada em balança analítica com precisão de 0,1 mg. A seguir, cerca de 10 gramas da FCB (com precisão de 0,1 mg) foram transferidas para cápsula e colocada em estufa a 105 ± 5 °C por 3 horas.

Após a secagem, a cápsula foi retirada da estufa, esfriada em dessecador até temperatura ambiente $+3$ °C e pesada com a precisão já citada para a obtenção da umidade residual através da Equação 4

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{vazia}}) - (m_{\text{final}} - m_{\text{vazia}})}{(m_{\text{inicial}} - m_{\text{vazia}})} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde m_{inicial} representa a massa da cápsula + FCB antes da secagem, m_{final} representa a massa da cápsula + FCB após a secagem e m_{vazia} representa a massa da cápsula após secagem sem adição da amostra.

3.2.3 Teste de adsorção em processo descontínuo

Considerando que este projeto de pesquisa escolheu avaliar a FCB em processo descontínuo, todos os ensaios foram desenvolvidos utilizando um equipamento “jar-test” marca Quimis modelo 305D16. Foram avaliados os parâmetros tempo de contato, quantidade do bioissorvente e rotação do agitador, e todos os testes foram realizados seguindo-se o procedimento descrito abaixo.

Em um Becker de vidro de 1000 mL foram adicionados, nesta ordem, 500 mL de solução com 20 mg/L de Al^{3+} e a massa de FCB desejada para o teste evitando a formação de grumos. O equipamento foi ligado na rotação especificada para o teste (cada experimento utilizou uma rotação diferente que só foi definida durante a parte experimental) e deixado em operação pelo tempo determinado para o teste. A seguir, o equipamento foi desligado e a remoção da FCB da suspensão foi feita por

filtração em papel de filtro analítico. Testes prévios mostraram que o papel utilizado não apresentou retenção do íon alumínio solúvel, mas por motivo de segurança analítica, decidiu-se descartar os primeiros 50 mL do filtrado de modo a permitir possível saturação do papel de filtro antes da coleta das amostras para análise. Para a determinação da eficiência de cada teste, foi utilizada a Equação 5

$$\text{Eficiência \%} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{final}}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde C_{inicial} representa a concentração inicial do teste de Al^{3+} e C_{final} representa a concentração final de Al^{3+} .

3.2.4 Tratamento estatístico

Os gráficos com os respectivos desvios padrão (indicados através de barras de desvio), as curvas de tendência, as respectivas equações e seus coeficientes de determinação (R^2) foram preparados ou calculados utilizando o software Office Excel (2007). Para a comparação das médias dos resultados, foi aplicado o teste t de Student com p -valor de 0,05. Valores exibidos nos gráficos que são estatisticamente não diferentes entre si estão assinalados por “*”. Todos os testes foram realizados em triplicata e, quando adequado, as médias estão exibidas com seus respectivos desvios padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, estão detalhados todos os testes realizados e as conclusões de cada etapa assim como as decisões que orientaram as etapas subsequentes.

4.1 Produção da farinha de casca de banana

Como o procedimento experimental para a produção deste biossorvente não foi encontrado na literatura, várias condições foram testadas a fim de obter as características desejadas para a FCB. Nos primeiros testes, foi utilizada a temperatura de 180 °C por 120 minutos para a secagem das cascas, sendo verificado que estas condições (arbitrariamente escolhidas) causaram a carbonização total do material produzindo o que poderia ser designado de carvão vegetal, o que não estaria de acordo com os objetivos deste estudo.

Para se identificar o tempo ideal de secagem, foram realizados diversos ensaios variando este parâmetro de 60 até 120 min em intervalos de 20 min. O material final obtido foi analisado quanto à aparência e grau de secagem e os resultados estão exibidos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados dos testes de secagem da casca de banana.

Teste	Condições	Amostra
1	180 °C, 120 min	Carbonização total
2	180 °C, 100 min	Carbonização parcial
3	180 °C, 80 min	Material seco, adequado à moagem
4	180 °C, 60 min	Material úmido, inadequado à moagem

Conforme a Tabela 7 verifica-se que a condição ideal para a secagem da casca de banana em estufa foi de 180 °C por 80 minutos, propiciando um material seco, mas não carbonizado e adequado ao processo de moagem. Após esse tempo, o material já seco apresentou as características adequadas, conforme visto na Figura 6, tendo sido adotado como procedimento padrão.



Figura 6: Cascas de banana após a secagem considerada ideal.

Uma vez identificadas as condições ideais para a secagem (teste 3, Tabela 7), foi necessário se desenvolver o processo de moagem das cascas de banana já secas. Para identificar o método ideal, foram testados diferentes processos com o uso de moedor elétrico portátil, liquidificador, mini-processador de alimentos e moagem manual (almofariz e pistilo de porcelana). Após vários testes verificou-se que a moagem manual (Figura 7) conferiu à FCB as características adequadas, com baixa perda de bioissorvente e granulometria bastante regular.



Figura 7: Processo de moagem manual (almofariz e pistilo de porcelana).

Para que a FCB apresentasse características reprodutíveis no processo de adsorção, seria essencial uma distribuição granulométrica constante. Desta forma, o

material após moagem foi peneirado, sendo utilizada a fração entre 0,42 e 0,84 mm (passa pela peneira Tyler 20 e fica retido na peneira Tyler 65), conforme visto no arranjo da Figura 8. Esta faixa foi selecionada, pois apresentou suspensibilidade adequada em teste piloto.



Figura 8: Peneiras 20 e 65 utilizadas na seleção granulométrica da FCB.

Durante esta etapa, o material retido na peneira Tyler 20 (com maior granulometria) foi novamente moído e peneirado de modo a aumentar o rendimento na produção da FCB dentro dos limites definidos.

A umidade final dos lotes de FCB foram medidas conforme descrito no item 3.2.2., sendo verificado que todos eles apresentaram resultados variando entre 0,14 e 0,20% de umidade. Esse material foi armazenado em frascos âmbar herméticos e no momento do uso, a pesagem do material foi feita de modo a compensar a umidade residual na massa utilizada para o teste.

4.2 Preparação da curva padrão para Al^{3+}

Antes do início dos testes foi preparada a curva padrão para o íon Al^{3+} visando o acompanhamento dos ensaios de adsorção. Utilizando a solução estoque de 400 mg/L foram preparados seis padrões de Al^{3+} com concentrações variando entre 1,0 e 20,0 mg/L. Utilizando as instruções do item 3.2.1, estes padrões tiveram suas absorbâncias medidas em 535 nm e os valores obtidos foram utilizados para produzir a curva padrão das absorbâncias versus suas respectivas concentrações

(Figura 9). Verificou-se que a representação gráfica apresentou característica linear conforme previsto pela equação de Lambert-Beer. A equação da linha de tendência calculada pelo método dos quadrados mínimos (Absorbância = $0,0217 \times$ concentração) apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,995$, o que indica uma excelente adequação dos pontos experimentais à curva obtida. Como definido no item 3.2.4, todas as medições foram realizadas em triplicata e os pontos do gráfico representam as médias com seus respectivos desvios padrão.

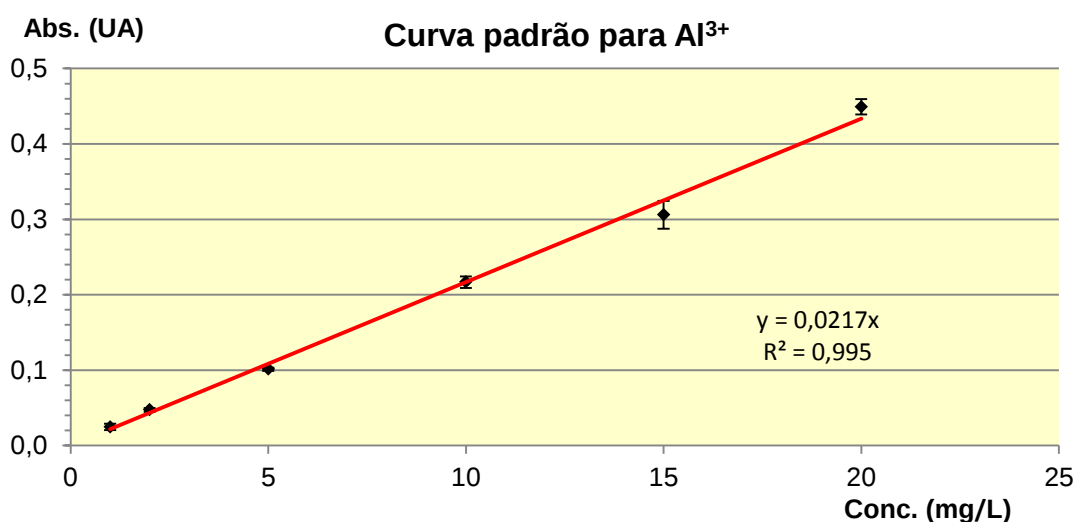


Figura 9: Curva padrão do Al³⁺ representada por médias e desvios padrão.

4.3. Determinações das condições ideais para a adsorção

Para a realização desta pesquisa em processo descontínuo, foram definidos os fatores tempo de contato, concentração do biossorvente e velocidade de agitação como as variáveis a serem consideradas. Estes parâmetros foram determinados sequencialmente, a partir de condições iniciais arbitrariamente escolhidas. As melhores condições obtidas em cada uma das etapas foram sendo fixadas para as etapas seguintes, até se obter a condição experimental ideal para o estudo.

A seguir e utilizando estas condições ideais, foram consideradas diferentes isotermas para a identificação das características do processo para a adsorção de Al³⁺ em FCB. Os ensaios realizados assim como as conclusões parciais de cada etapa estão descritos a seguir.

4.3.1 Variável tempo de contato

Como primeira variável, foi avaliado o tempo de contato necessário para se atingir o ponto de equilíbrio deste fenômeno. Como as condições ideais para este par soluto/biossorvente não eram disponíveis na literatura, decidiu-se fixar arbitrariamente a concentração de Al^{3+} em 20 mg/L, a massa de FCB em 10 g/L e a velocidade de agitação em 80 rpm, variando-se o tempo de contato entre o soluto e o biossorvente (tempo de agitação no “jar-test”) entre 0 e 50 min. Seguindo as etapas descritas no item 3.2.3, foram realizados testes em triplicata para cada tempo de contato e os valores das concentrações não adsorvidas após os testes foram obtidas utilizando a curva padrão do Al^{3+} . Com estes resultados e utilizando a Equação 5 foram calculadas as eficiências médias do processo (%) para cada tempo de contato e estes resultados podem ser vistos na Figura 10.

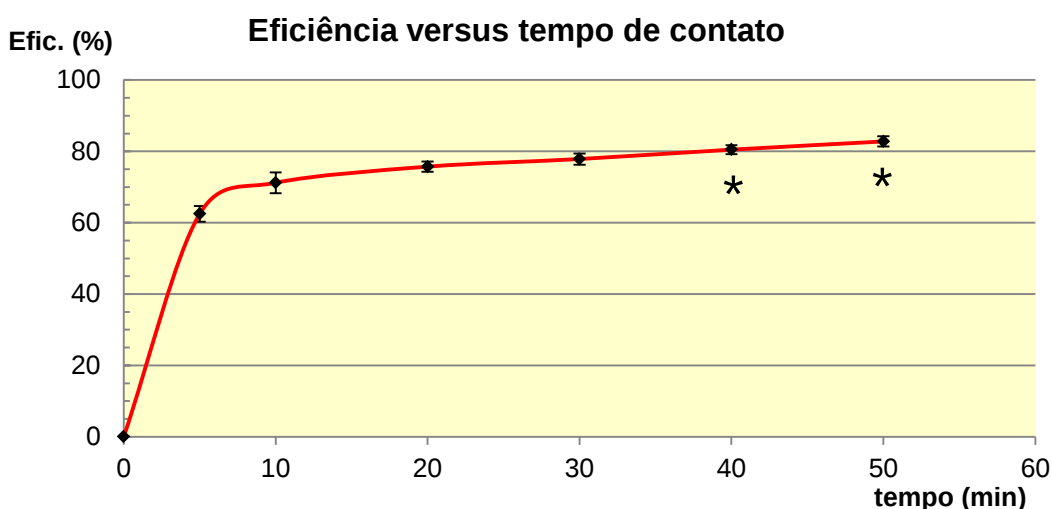


Figura 10: Eficiência de adsorção (%) versus tempo de contato (min) indicados por médias e desvios padrão (valores assinalados por “*” são estatisticamente não diferentes).

Verifica-se na Figura 10 que este experimento apresenta característica típica para processos de adsorção, sendo que até 5 min a velocidade de adsorção é bastante alta pelo enorme gradiente de concentração de Al^{3+} entre as superfícies interna e externa da FCB, tendendo a atingir o equilíbrio após tempos mais elevados. A aplicação do teste t de Student indicou não haver diferença estatisticamente significativa ($p = 0,130$) entre os pontos 40 e 50 min, sugerindo que tempos maiores que 40 min não resultariam em eficiências diferentes. Para

assegurar o equilíbrio do processo e estabelecer uma margem de segurança operacional, foi decidido fixar o tempo ótimo de contato em 50 min, passando a ser considerada uma condição ideal.

4.3.2 Variável concentração de adsorvente

Uma vez definido o tempo ideal de contato de 50 min (ver item 4.3.1), foram realizados os testes necessários para avaliar a influência da concentração do bioadsorvente neste processo. Mantendo-se as variáveis concentração de Al^{3+} de 20 mg/L e velocidade de agitação 80 rpm (valor ainda arbitrário a ser pesquisado no item 4.3.3.), a influência da concentração do bioadsorvente foi avaliada variando-se este parâmetro entre 0 e 30 g/L.

Assim como no item anterior, todos os ensaios foram realizados em triplicata sendo que os resultados representados na Figura 11 estão expressos pelos valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão.

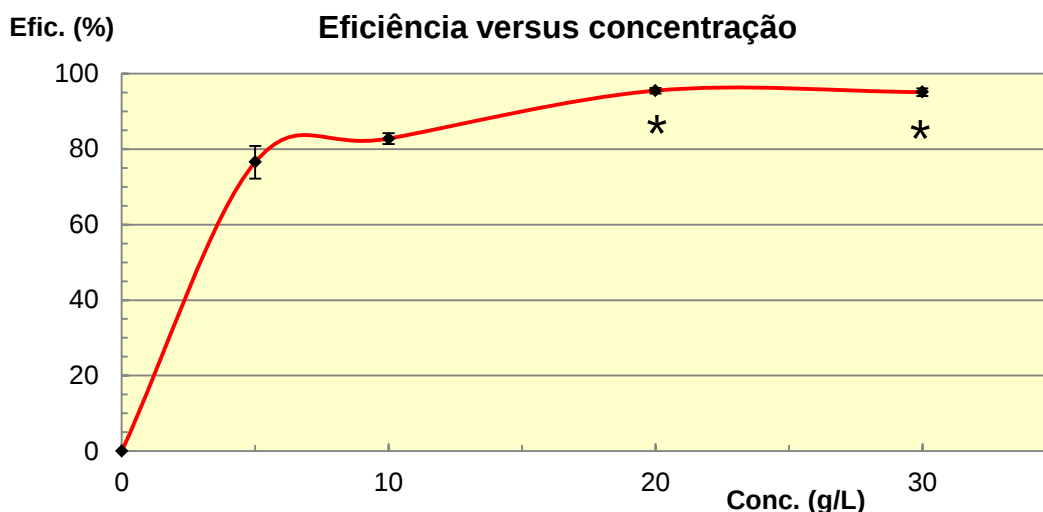


Figura 11: Eficiência de adsorção (%) versus concentração de FCB (g/L) indicados por médias e desvios padrão (valores assinalados por “*” são estatisticamente não diferentes).

Na Figura 11 pode ser observado que baixas concentrações do bioadsorvente resultaram em eficiências de adsorção reduzidas, provavelmente por saturação dos sítios ativos deste material. Com o aumento da concentração de FCB, maiores eficiências foram obtidas exibindo o formato típico para processos de adsorção. A aplicação do teste t de Student entre as médias das concentrações 20 e 30 g/L

permitiu concluir que estas duas condições apresentaram resultados estatisticamente não diferentes ($p = 0,362$). Deste modo, fica definida como condição ideal (com a margem de segurança já citada no item 4.3.1), o valor de 30 g/L que foi utilizada como condição padrão nos testes subsequentes.

4.3.3 Variável velocidade de agitação

Com duas das variáveis do processo já definidas (tempo de contato 50 min, concentração de bioissorvente 30 g/L), foi então avaliada a influência da velocidade de agitação. Os resultados obtidos pela variação deste parâmetro no intervalo entre 0 e 100 rpm possibilitou a construção da Figura 12 a seguir.

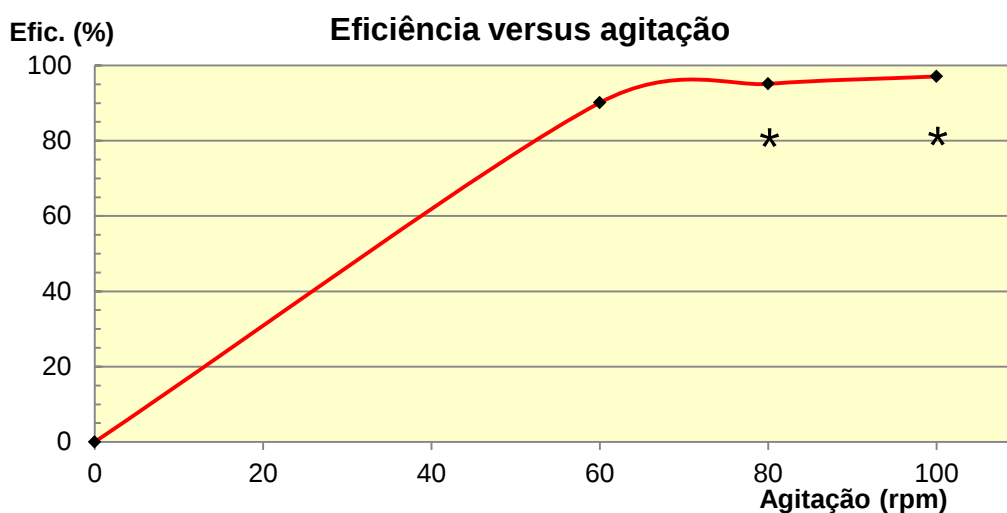


Figura 12: Eficiência de adsorção (%) versus velocidade de agitação (rpm) indicados por médias e desvios padrão (valores assinalados por “*” são estatisticamente não diferentes).

De modo semelhante aos experimentos anteriores, pode-se observar a baixa eficiência para velocidades de agitação reduzidas. Este fato pode ser atribuído ao contato limitado entre os íons Al^{3+} e a partículas de FCB que ocorre quase que por difusão iônica ou molecular na deficiência de agitação. Ao se aplicar velocidades de agitação mais elevadas, o contato é majorado pela transferência de massa propiciada pelo agitador, intensificando o processo de adsorção.

Verifica-se que para as condições 80 e 100 rpm, foram atingidos valores de eficiência estatisticamente não diferentes ($p = 0,072$), o que permitiu estabelecer como condição ideal a velocidade de agitação de 100 rpm (com a margem de

segurança já citada). Com o estabelecimento das condições ideais para as três variáveis avaliadas, foi possível verificar que a FCB apresentou excelente capacidade de retirar íons Al^{3+} de efluentes aquosos, atingindo uma eficiência média final de 97,1% (para uma concentração inicial de 20 mg/L), resultando em concentração média final de 0,58 mg/L.

4.4 Isotermas de adsorção e modelagem matemática

No item final deste estudo, o processo já definido foi avaliado matematicamente através de diferentes isotermas para a identificação do valor de adsorção máxima por grama de bioissorvente, reversibilidade e espontaneidade físico-química. Este tratamento foi feito utilizando-se as isotermas de Langmuir (formas linearizadas 1 a 4) e Freundlich que são os modelos mais empregados em estudos de adsorção.

Para esta abordagem matemática, fez-se necessária a obtenção dos dados das capacidades de adsorção experimentais (Q_e) em função das concentrações iniciais de Al^{3+} . Foram preparadas soluções entre 0 e 200 mg/L deste íon e os ensaios foram realizados utilizando-se as condições ideais obtidas e discutidas no item 4.3. Os resultados obtidos encontram-se exibidos no Apêndice A e com os mesmos, foi obtida a Figura 13 onde os pontos 160 e 200 mg/L se apresentaram estatisticamente não diferentes ($p = 0,109$).

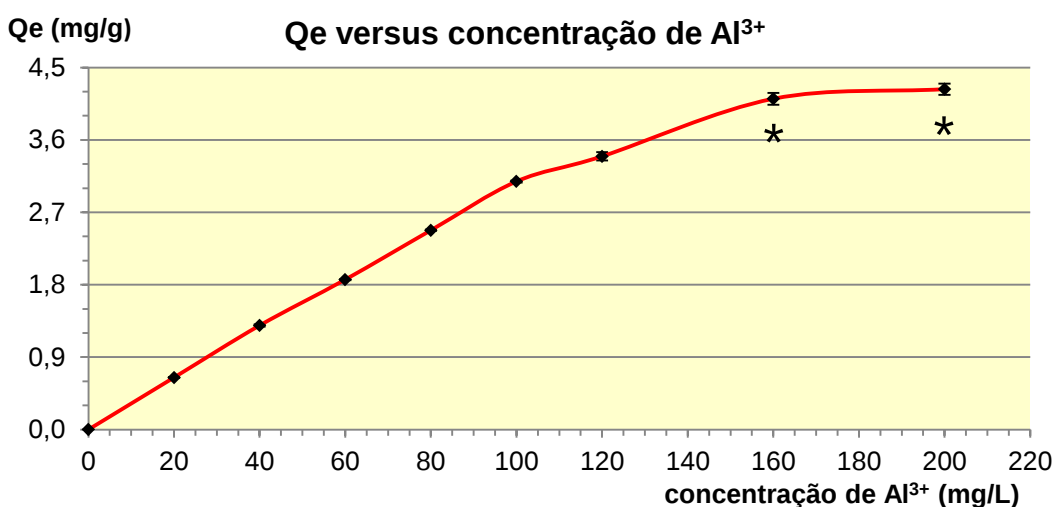


Figura 13: Capacidade de adsorção (mg/g) versus concentração de Al^{3+} (mg/L) indicados por médias e desvios padrão (valores assinalados por “*” são estatisticamente não diferentes).

A seguir, foram aplicados os cinco modelos matemáticos citados, sendo calculados os valores das constantes experimentais referentes a cada um deles. Esta aplicação adotou a sequência descrita nos próximos parágrafos.

Ao se analisar os valores experimentais utilizando-se o modelo Langmuir 1 através da sua equação linearizada, foram obtidos os dados constantes no Apêndice B. Empregando-se os mesmos, foi produzida a Figura 14 e através da sua curva de tendência (calculada pelo método dos quadrados mínimos) foram aferidos os valores de $Q_{\max}$ (quantidade máxima de alumínio adsorvido por grama de FCB), K_L (constante adimensional de Langmuir associada a energia livre de adsorção) e R_L (parâmetro adimensional que prevê a favorabilidade do processo). Estes cálculos resultaram em $Q_{\max} = 4,56 \text{ mg Al}^{3+}/\text{g FCB}$, $K_L = 0,24$ e $R_L = 0,48$.

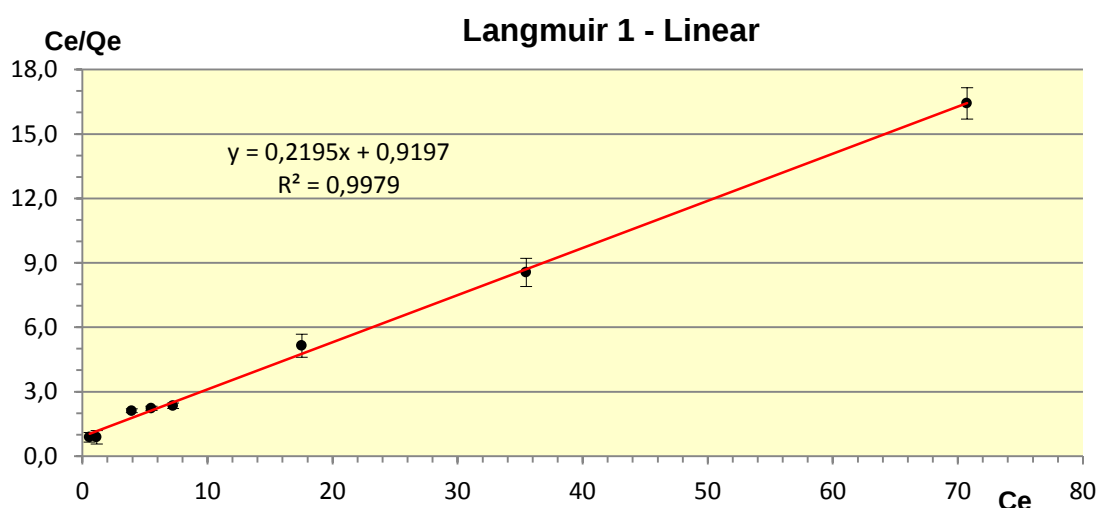


Figura 14: Representação do modelo Langmuir 1 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.

Utilizando a mesma sequência descrita no parágrafo anterior, foi utilizado o modelo matemático Langmuir 2 gerando os dados numéricos que podem ser visualizados no Apêndice C. Utilizando esses valores, foi possível produzir a Figura 15 e, através da sua equação da linha de tendência, foram calculados os valores das constantes $Q_{\max} = 4,02 \text{ mg Al}^{3+}/\text{g FCB}$, $K_L = 0,37$ e $R_L = 0,40$ para este modelo.

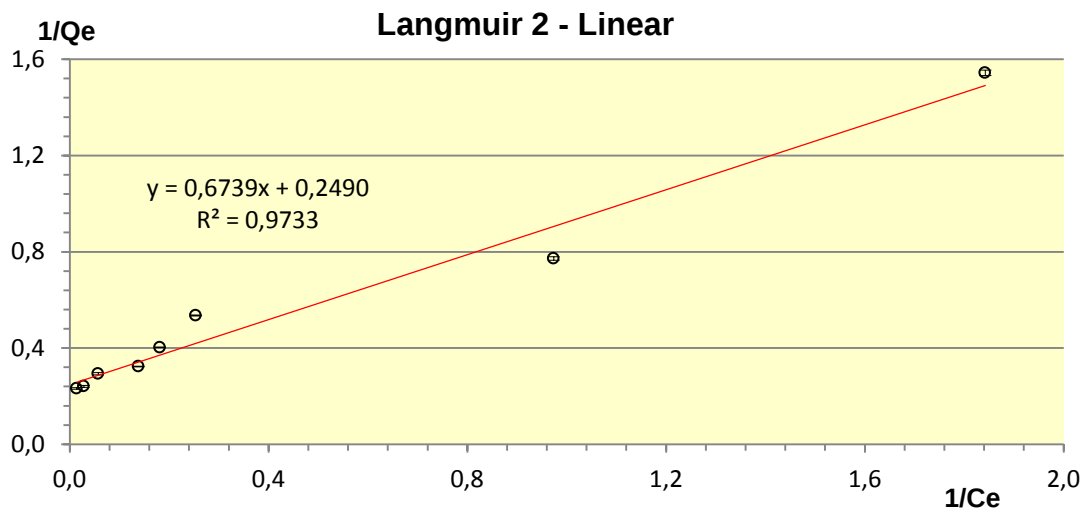


Figura 15: Representação do modelo Langmuir 2 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.

Dando continuidade a determinação do modelo matemático ideal foi aplicado o modelo Langmuir 3 na sua forma linear, sendo que os resultados obtidos podem ser vistos no Apêndice D. A partir destes dados foi produzida a Figura 16 e através da sua linha de tendência foram determinados os valores de $Q_{max} = 4,04 \text{ mg } Al^{3+}/g \text{ FCB}$, $K_L = 0,38$ e $R_L = 0,40$.

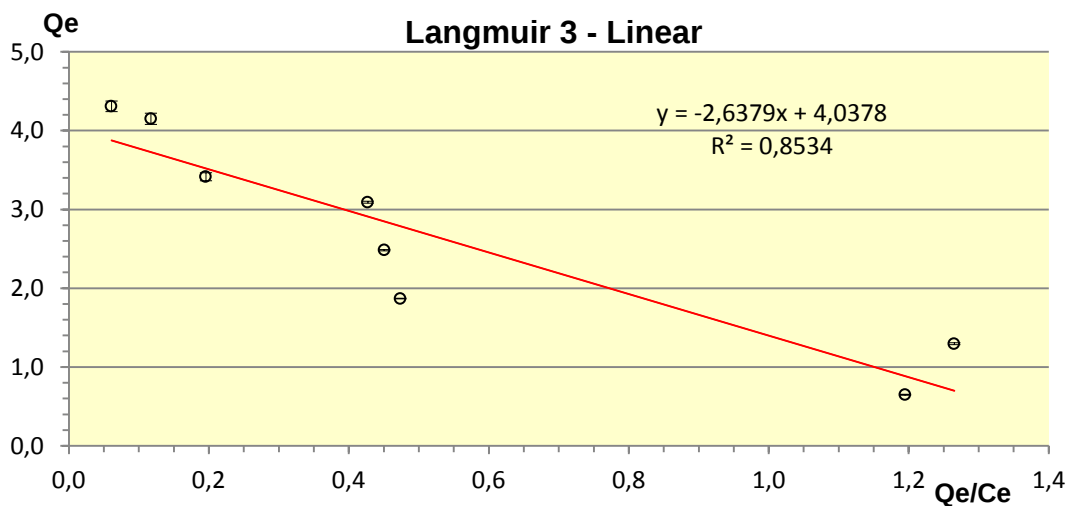


Figura 16: Representação do modelo Langmuir 3 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.

Na etapa seguinte foi utilizada a equação linear conforme o modelo de Langmuir 4, sendo que os valores obtidos estão demonstrados no Apêndice E.

Utilizando esses valores foi construída a Figura 17 que, através de sua linha de tendência de forma similar aos modelos anteriores, foi utilizada para o cálculo dos valores de $Q_{\max} = 1,17 \text{ mg Al}^{3+}/\text{g FCB}$, $K_L = 2,64$ e $R_L = 0,24$.

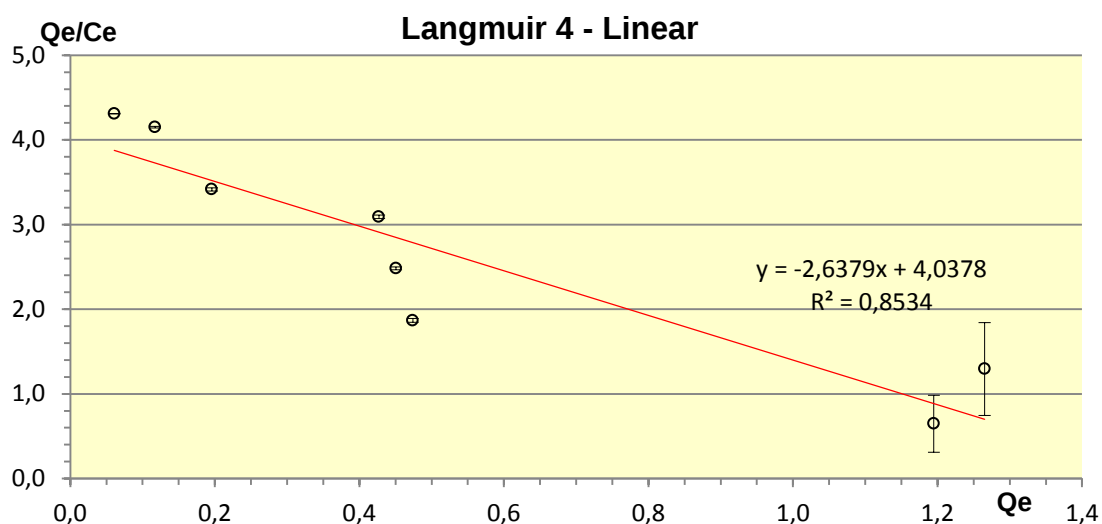


Figura 17: Representação do modelo Langmuir 4 para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.

Finalmente, o modelo de Freundlich forneceu os dados vistos no Apêndice F que produziu a Figura 18 e através da sua linha de tendência, foi possível determinar os valores de K_F (constante adimensional de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção) e n (expoente adimensional relacionado à eficiência do processo). Desta forma, determinou-se que $K_F = 1,09$ e $n = 2,61$.

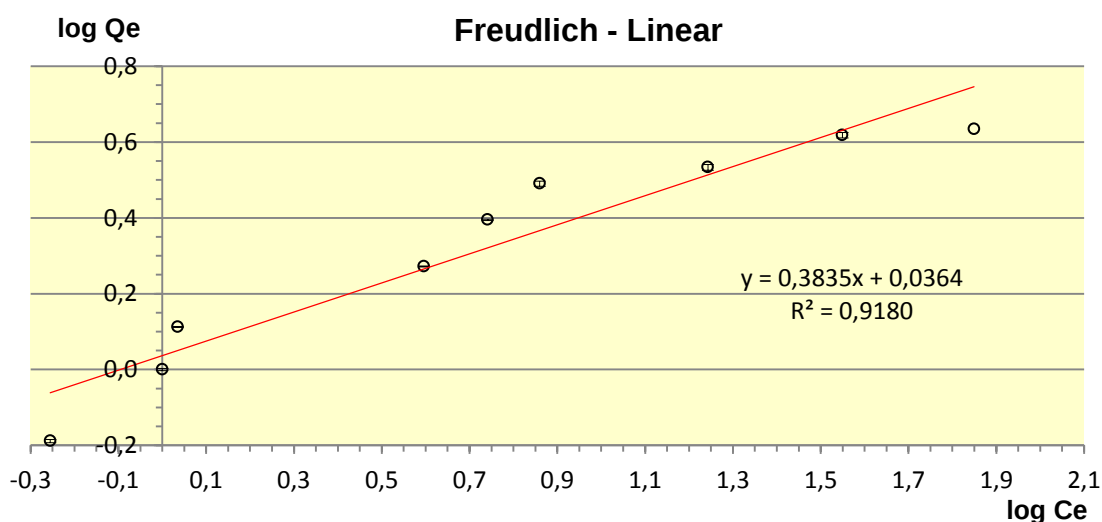


Figura 18: Representação do modelo Freundlich para Al^{3+} e FCB indicados por médias e desvios padrão.

Uma vez determinados os valores das constantes para os cinco modelos propostos, as mesmas foram utilizadas para calcular os valores teóricos de Q_e segundo cada modelo proposto (Apêndice G). Com estes resultados foi possível calcular a soma dos quadrados dos erros comparando-se os valores experimentais de Q_e com os valores calculados a partir das constantes mencionadas (Apêndice G).

Conforme mencionado anteriormente, quanto menor o valor dos SS, melhor a adequação dos dados experimentais ao modelo avaliado (KUMAR E SIVANESAN, 2006). Através da Tabela 8 foi possível verificar que os dados experimentais de adsorção de Al^{3+} utilizando FCB exibiram melhor adequacidade ao modelo Langmuir 1 uma vez que a soma dos quadrados dos erros do mesmo foi o menor encontrado ($SS = 0,067$).

Tabela 8: Valores de SS para os modelos matemáticos avaliados.

Modelo	SS
Langmuir 1	0,067
Langmuir 2	0,094
Langmuir 3	0,095
Langmuir 4	0,615
Freundlich	0,164

Esta conclusão também pode ser obtida através da Figura 19 na qual se verifica que a curva experimental é mais próxima da curva Langmuir 1 do que das demais curvas. Para facilitar esta visualização, estão exibidas apenas as duas melhores curvas para o modelo de Langmuir e a curva do modelo de Freundlich juntamente da curva experimental.

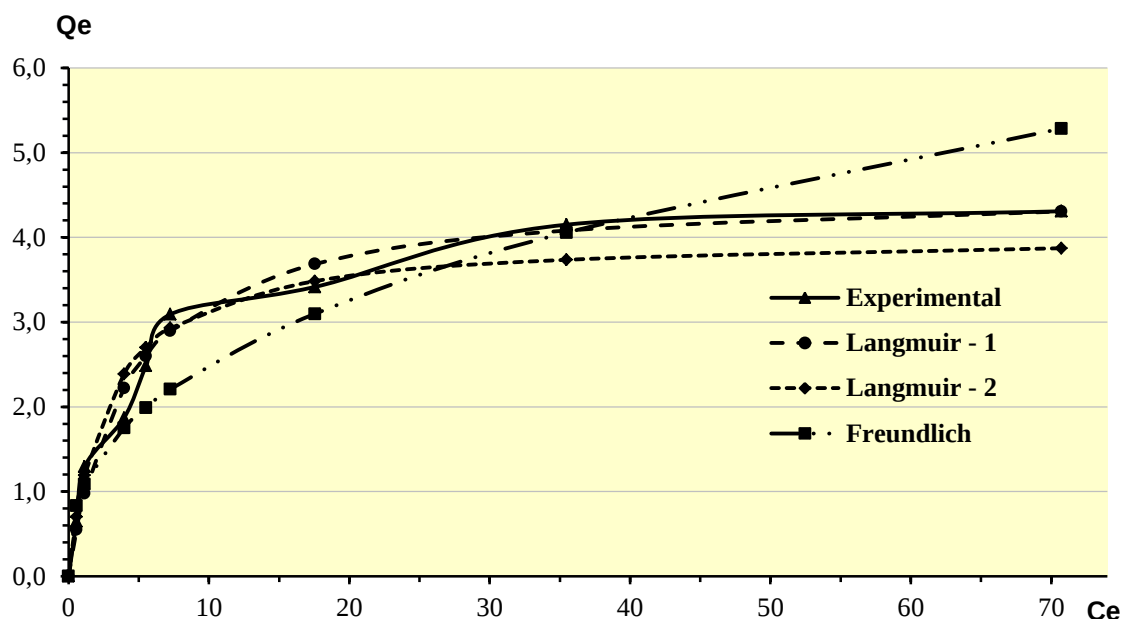


Figura 19: Representação dos modelos mais adequados para adsorção de Al^{3+} e FCB.

Desta forma existem evidências que esse processo de adsorção ocorre em concordância com o modelo Langmuir 1 que pressupõe uma simples e uniforme camada de íons adsorvidos sobre a FCB e que a capacidade de carga máxima é de $Q_{\text{max}} = 4,56 \text{ mg Al}^{3+}/\text{g FCB}$. Adicionalmente, o modelo de Langmuir 1 admite que o processo avaliado apresenta característica irreversível em condições espontâneas (Das et al., 2008; Langmuir et al., 1916).

Conforme Rocha et.al (2009), para processos que seguem o modelo de Langmuir o valor da constante R_L (calculado através da Equação 2) pode ser utilizado para prever a favorabilidade do processo. Utilizando-se a tabela 4, pode ser visto que o valor obtido de $R_L = 0,48$ para o modelo Langmuir 1 indica que esse processo é termodinamicamente favorável.

Finalmente, com os valores já determinados foi possível calcular a energia livre de adsorção (ΔG^0) do processo usando a equação 6

$$\Delta G^0 = -R \times T \times \ln (C_{\text{biosorvente}} / C_{\text{solução}})$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$), T é a temperatura absoluta dos ensaios ($25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$), $C_{\text{biosorvente}}$ é a concentração adsorvida e $C_{\text{solução}}$ é a concentração não absorvida no ponto de equilíbrio, ambas em mg/L (SUD et al.2008).

A partir destes valores foi possível determinar que $\Delta G^0 = -0,36$ kcal/mol o que indica ser um processo termodinamicamente favorável, o que concorda com a conclusão obtida através do resultado de R_L .

Verifica-se que a capacidade de adsorção (Q_{max}) obtida foi igual a 4,56 mg Al^{3+} /g de FCB, comparável a outros biosorventes já testados e publicados como 6,0 mg Cd^{2+} /g de café moído (AZOUAOU et al. 2010), 4,2 mg Al^{3+} /g de carvão ativado (HASHIM et al. , 2011) e 7,3 mg Ni^{2+} /g de casca de melão (LAKSHMIPATHY, R.; SARADA, N. C, 2013).

5. CONCLUSÕES

A produção da FCB se mostrou simples, econômica e reprodutiva e com isso, definiu-se um processo aplicável aos objetivos propostos.

Com a realização dos testes em laboratório pode ser verificado que a FCB apresentou características adequadas a uso como bioissorvente, reduzindo em até 97% a contaminação de Al^{3+} em efluentes aquosos depois de estabelecidas as condições ideais (tempo = 50 min, concentração de FCB = 30 g/L, velocidade de agitação = 100 rpm).

Com os cálculos efetuados, pode ser verificado através do somatório dos quadrados dos erros que o processo de adsorção de Al^{3+} utilizando FCB apresentou maior aderência ao modelo Langmuir 1.

Foi concluído que o processo de adsorção sobre a FCB ocorre em uma simples e uniforme camada de íons sobre sua superfície, a capacidade de carga máxima foi de 4,56 mg Al^{3+} /g FCB e, como o processo é aderente ao modelo Langmuir 1, foi possível afirmar que apresenta características irreversíveis em condições espontâneas. Com o valor da constante $R_L = 0,48$ foi admissível predizer que o processo apresenta favorabilidade e que há indícios que o mesmo é termodinamicamente adequado.

O cálculo da energia livre de adsorção de -0,36 kcal/mol indica que o processo é termodinamicamente favorável, o que concorda com a conclusão obtida através do resultado de R_L .

Após o desenvolvimento em escala industrial, os resultados deste trabalho poderão ser utilizados no tratamento ou descontaminação de efluentes industriais ou corpos de água contaminados com Al^{3+} . Um dos maiores benefícios deste estudo é que a banana é a segunda fruta mais consumida no mundo (mais de 100 milhões de toneladas em 2017 segundo o site Agronegócios Online, Fev/2018) e, portanto, a casca de banana é um resíduo vegetal disponível mundialmente em grandes quantidades, apresentando desta forma custo muito baixo.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. **Características químicas e físicas do alumínio**. 2017.

AGBOZU, I. E.; EMORUWA, F. O. **Batch adsorption of heavy metals (Cu, Pb, Fe, Cr and Cd) from aqueous solutions using coconut husk**. African Journal of Environmental Science Technology, 2014, 8: 239-246.

AMARASINGHE, B. M. W. P. K.; WILLIAMS, R. A. **Tea waste as a low cost absorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater**. Chemical Engineering Journal, 2007, 132: 299-309.

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. **Adsorption of cadmium from aqueous solutions onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184: 126-134.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**. Journal of Hazardous Materials, 2003, B97: 219-243.

BASSI, B. L. T.; FERNANDES, W. S.; LAPENA, S. A. B. **Neurotoxicidade do alumínio na Doença de Alzheimer**. VI Encontro de Iniciação à Docência, Universidade do Vale do Paraíba, 2016.

BELHATECHE, D. H. **Choose appropriate wastewater treatment technologies**. Chemical Engineering Progress, 1995, 2: 32-33.

CASTRO S. V. **Efeito de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio das Velhas – MG**, Belo Horizonte: UFMG, 2006, 15 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. **Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit Shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20: 3408-3414.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A.; E. EATON, A. D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Baltimore: United Book Press, Inc., 1999. p. 3.56-3.59.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. **Biosorption of heavy metals - an overview.** Indian Journal of Biotechnology, 2008, 7: 159-169.

DÁVILA-GUZMÁN, N. E.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; SOTO-REGALADO, E.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; DÍAZ-FLORES, P. E.; GARZA-GONZALEZ, M. T.; LOREDO-MEDRANO, J. A. **Copper biosorption by spent coffee ground: equilibrium, kinetics and mechanism.** Clean-Soil, Air, Water, 2013, 41: 557-564.

DEMIRBAS, A. **Heavy metal adsorption onto agro-based materials: a review.** Journal of Hazardous Materials, 2008, 157: 220-229.

DINIZ, V.; WEBER, M. E.; VOLESKY, B.; NAJA, G. **Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*.** Water Research, 2008, 42: 363-371.

DURAIBE, J. O.; OGWUEGBU, M. O. C.; EGWURUGWU, J. N. **Heavy metal pollution and human biotoxic effects.** International Journal of Physical Sciences, 2007, 40: 609-616.

EVANKO, C. R.; DZOMBAK, D. A. **Remediation of metals-contaminated soils and groundwater, technology evaluation report.** Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, 1997.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbents: a summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 616-645.

FOMINA, M.; GADD, G. M. **Biosorption: current perspectives on concept, definition and application.** Bioresource Technology, 2014, 160: 3-14.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** Chemical Engineering Journal, 2010, 156: 2-10.

FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution.** Journal of Physical Chemistry, 1906, 57: 385-471.

GARLIPP, A. B.; SOUZA NETO, J. A.; VALENÇA L. M. M.; MANSO V. A. V. **Variabilidade histórica de elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos sob influência da carcinicultura: o sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco, Brasil.** Estudos Geológicos, 2010, 20(2): 3-18.

GEISE, G. M.; LEE, H. S.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D.; McGRATH, J. E.; PAUL, D. R. **Water purification by membranes: the role of polymer science.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48: 1685-1718.

GITELMAN H. J. Aluminum and Health – A Critical Review. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989. p. 2-4.

HASHIM, M. A.; MUKHOPADHYAY, S.; SAHU, J. N.; SENGUPTA, B. **Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater.** Journal of Environmental Management, 2011, 92: 2355-2388.

HOMEM, E. M. **Remoção de Chumbo, Níquel, e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado.** Campinas: Unicamp, 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

ISHIKAWA, D. N.; NOALE R. Z.; OHE, T. H. K.; SOUZA E. B. R.; SCARMÍNIO, I.S.; BAREETO, W. J.; BARRETO, S. R. G. **Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de**

metais. Química Nova, 2009, 32(7): 1744-1749.

JESUS H. C., COSTA E. A., MENDONÇA A. S. F., ZANDONADE E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória – ES.** Química Nova, 2004, 27(3) 378-386

KENG, P. S.; LEE, S. L.; HA, S. T.; HUNG, Y. T.; ONG, S. T. **Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials.** Environmental Chemistry Letters, 2014, 12: 15-25.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo.** Campinas: Unicamp, 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. **Advances in the biosorption of heavy metals.** Trends in Biotechnology, 1998, 16: 291-299.

KUMAR, K. V. ; SIVANESAN, S. **Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods.** Journal of Hazardous Materials, 2006, B136: 721-726.

LAKSHMIPATHY, R.; SARADA, N. C. Application of watermelon rind as a sorbent for removal of nickel and cobalt from aqueous solution. International Journal of Mineral Processing, 2013, 122, 63-65.

LANGMUIR, I. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids.** Journal of the American Chemical Society, 1916, 38: 2221-2295.

LIU, J. Y.; SUN, S. Y. **Total concentration and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8), 2397-2407.

LO, S. F.; WANG, S. Y.; TSAI, M. J.; LIN, L. D. **Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons.** Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90: 1397-1406.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soils. Madison: Oxford University Press, 1994, 406p.

MIGUEL JR, A. Alumínio – Intoxicação: Medicina Geriátrica, Geriatria e Gerontologia. 2007. Disponível em: <http://www.medicinageriatrica.com.br>. Acesso em: 02 de Novembro de 2017.

NASS, D. P. **O Conceito de Poluição.** Revista Eletrônica de Ciências, 2002, 13.

PRABHAKARAN, S. K.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. **Removal of Cr(VI) ions by spent tea and coffee dusts: reduction to Cr(III) and biosorption.** Industrial Engineering Chemical Resource, 2009, 48: 2113-2117.

PRASAD, A. G. D.; ABDULLAH, M. A. **Biosorption of Fe(II) from aqueous solution using tamarind bark and potato peel waste: equilibrium and kinetic studies.** Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 2009, 4: 273-282.

PREGNOLATO, W.; PASCUET, N. S. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análise de alimentos. São Paulo: IMESP, 2005, 3ª ed., 533 p.

ROCHA, C. G.; ZAIA, D. A. M.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. **Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents.** Journal of Hazard Materials, 2009, 166: 383-388.

SARAVANAN, D.; GOMATHI, T.; SUDHA, P. N. **Sorption studies on heavy metal removal using chitin/bentonite biocomposite.** International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 53: 67-71.

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 of Chilean Chemical Society, 2010, 55: 278-282.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review.** Biosource Technology, 2008, 99: 6017-6027.

TREVIÑO-CORDERO, H; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. **Synthesis and asorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water.** Industrial Crops and Products, 2013, 42: 315-323.

TUNDISI, J. G. **Ciclo hidrológico e gerenciamento integrado.** Ciência e Cultura, 2003, 55: 31-33.

WITEK-KROWIAK, A., SZAFRAN, R. G., MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut Shell as a low-cost biosorbent.** Desalinization, 2011, 265: 126-134.

Apêndice A – Tabela para o gráfico Q_e versus concentração de Al^{3+}

Ci (conc. inicial mg/L Al^{3+})	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 2 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 3 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce M (conc. final mg/L Al^{3+})
0	0	0	0	0	0	0	0
20	0,009	0,013	0,015	0,4286	0,6190	0,7143	0,587
40	0,031	0,015	0,028	1,4762	0,7143	1,3333	1,175
60	0,082	0,089	0,086	3,9048	4,2381	4,0952	4,079
80	0,118	0,116	0,125	5,6190	5,5238	5,9524	5,698
100	0,152	0,166	0,154	7,2381	7,9048	7,3333	7,492
120	0,365	0,419	0,358	17,3810	19,9524	17,0476	18,127
160	0,73	0,82	0,760	34,7619	39,0476	36,1905	36,667
200	1,515	1,585	1,505	72,1429	75,4762	71,6667	73,095

Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe *	DP Qe
0	0	0	0	0,000
0,652	0,646	0,643	0,647	0,005
1,284	1,310	1,289	1,294	0,013
1,870	1,859	1,863	1,864	0,006
2,479	2,483	2,468	2,477	0,008
3,092	3,070	3,089	3,084	0,012
3,421	3,335	3,432	3,396	0,053
4,175	4,032	4,127	4,111	0,073
4,262	4,151	4,278	4,230	0,069

Apêndice B – Tabela para o gráfico Ce/Qe versus Ce - Langmuir 1

Ci (conc.inicial mg/L Al ³⁺)	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce 2 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce 3 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce M (conc. final mg/L Al ³⁺)
0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,415	0,599	0,691	0,568
40	0,031	0,015	0,028	1,429	0,691	1,290	1,137
60	0,082	0,089	0,086	3,779	4,101	3,963	3,948
80	0,118	0,116	0,125	5,438	5,346	5,760	5,515
100	0,152	0,166	0,154	7,005	7,650	7,097	7,250
120	0,365	0,419	0,358	16,820	19,309	16,498	17,542
160	0,73	0,82	0,760	33,641	37,788	35,023	35,484
200	1,515	1,585	1,505	69,816	73,041	69,355	70,737

Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)	Ce/Qe 1	Ce/Qe 2	Ce/Qe 3	Ce/Qe M	DP Ce	DP Ce/Qe
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,653	0,647	0,644	0,648	0,64	0,93	1,07	0,88	0,14	0,22
1,286	1,310	1,290	1,295	1,11	0,53	1,00	0,88	0,39	0,31
1,874	1,863	1,868	1,868	2,02	2,20	2,12	2,11	0,16	0,09
2,485	2,488	2,475	2,483	2,19	2,15	2,33	2,22	0,22	0,09
3,100	3,078	3,097	3,092	2,26	2,49	2,29	2,35	0,35	0,12
3,439	3,356	3,450	3,415	4,89	5,75	4,78	5,14	1,54	0,53
4,212	4,074	4,166	4,151	7,99	9,28	8,41	8,56	2,11	0,66
4,339	4,232	4,355	4,309	16,09	17,26	15,93	16,42	2,01	0,73

Apêndice C – Tabela para o gráfico $1/Q_e$ versus $1/C_e$ - Langmuir 2

Ci (conc. inicial mg/L Al^{3+})	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 2 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 3 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce M (conc. final mg/L Al^{3+})	Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)
0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,415	0,599	0,691	0,568	0,653	0,647	0,644	0,648
40	0,031	0,015	0,028	1,429	0,691	1,290	1,137	1,286	1,310	1,290	1,295
60	0,082	0,089	0,086	3,779	4,101	3,963	3,948	1,874	1,863	1,868	1,868
80	0,118	0,116	0,125	5,438	5,346	5,760	5,515	2,485	2,488	2,475	2,483
100	0,152	0,166	0,154	7,005	7,650	7,097	7,250	3,100	3,078	3,097	3,092
120	0,365	0,419	0,358	16,820	19,309	16,498	17,542	3,439	3,356	3,450	3,415
160	0,73	0,82	0,760	33,641	37,788	35,023	35,484	4,212	4,074	4,166	4,151
200	1,515	1,585	1,505	69,816	73,041	69,355	70,737	4,339	4,232	4,355	4,309

$1/C_e$ 1	$1/C_e$ 2	$1/C_e$ 3	$1/C_e$ M	$1/Q_e$ 1	$1/Q_e$ 2	$1/Q_e$ 3	$1/Q_e$ M	DP $1/C_e$	DP $1/Q_e$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,000	0,000
2,411	1,669	1,447	1,842	1,532	1,546	1,5537	1,5439	0,5050	0,0112
0,700	1,447	0,775	0,974	0,778	0,763	0,7750	0,7720	0,4112	0,0077
0,265	0,244	0,252	0,254	0,534	0,537	0,5354	0,5352	0,0105	0,0015
0,184	0,187	0,174	0,182	0,402	0,402	0,4041	0,4028	0,0070	0,0012
0,143	0,131	0,141	0,138	0,323	0,325	0,3229	0,3235	0,0065	0,0012
0,059	0,052	0,061	0,057	0,291	0,298	0,2898	0,2928	0,0048	0,0044
0,030	0,026	0,029	0,028	0,237	0,245	0,2400	0,2410	0,0017	0,0041
0,014	0,014	0,014	0,014	0,230	0,236	0,2296	0,2321	0,0004	0,0036

Apêndice D – Tabela para o gráfico Qe versus Qe/Ce - Langmuir 3

Ci (conc. inicial mg/L Al^{3+})	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 2 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 3 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce M (conc. final mg/L Al^{3+})
0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,415	0,599	0,691	0,568
40	0,031	0,015	0,028	1,429	0,691	1,290	1,137
60	0,082	0,089	0,086	3,779	4,101	3,963	3,948
80	0,118	0,116	0,125	5,438	5,346	5,760	5,515
100	0,152	0,166	0,154	7,005	7,650	7,097	7,250
120	0,365	0,419	0,358	16,820	19,309	16,498	17,542
160	0,73	0,82	0,760	33,641	37,788	35,023	35,484
200	1,515	1,585	1,505	69,816	73,041	69,355	70,737

Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)	Qe/Ce 1	Qe/Ce 2	Qe/Ce 3	Qe/Ce M	DP Qe	DP Qe/Ce
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,653	0,647	0,644	0,648	1,57	1,08	0,93	1,19	0,0047	0,3367
1,286	1,310	1,290	1,295	0,90	1,90	1,00	1,27	0,0131	0,5482
1,874	1,863	1,868	1,868	0,50	0,45	0,47	0,47	0,0054	0,0209
2,485	2,488	2,475	2,483	0,46	0,47	0,43	0,45	0,0073	0,0188
3,100	3,078	3,097	3,092	0,44	0,40	0,44	0,43	0,0116	0,0216
3,439	3,356	3,450	3,415	0,20	0,17	0,21	0,20	0,0513	0,0192
4,212	4,074	4,166	4,151	0,13	0,11	0,12	0,12	0,0704	0,0088
4,339	4,232	4,355	4,309	0,06	0,06	0,06	0,06	0,0670	0,0026

Apêndice E – Tabela para o gráfico Q_e/C_e versus Q_e para Langmuir 4

Ci (conc. inicial mg/L Al^{3+})	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 2 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 3 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce M (conc. final mg/L Al^{3+})
0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,415	0,599	0,691	0,568
40	0,031	0,015	0,028	1,429	0,691	1,290	1,137
60	0,082	0,089	0,086	3,779	4,101	3,963	3,948
80	0,118	0,116	0,125	5,438	5,346	5,760	5,515
100	0,152	0,166	0,154	7,005	7,650	7,097	7,250
120	0,365	0,419	0,358	16,820	19,309	16,498	17,542
160	0,73	0,82	0,760	33,641	37,788	35,023	35,484
200	1,515	1,585	1,505	69,816	73,041	69,355	70,737

Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)	Qe/Ce 1	Qe/Ce 2	Qe/Ce 3	Qe/Ce M	DP Qe	DP Qe/Ce
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,653	0,647	0,644	0,648	1,57	1,08	0,93	1,19	0,0047	0,3367
1,286	1,310	1,290	1,295	0,90	1,90	1,00	1,27	0,0131	0,5482
1,874	1,863	1,868	1,868	0,50	0,45	0,47	0,47	0,0054	0,0209
2,485	2,488	2,475	2,483	0,46	0,47	0,43	0,45	0,0073	0,0188
3,100	3,078	3,097	3,092	0,44	0,40	0,44	0,43	0,0116	0,0216
3,439	3,356	3,450	3,415	0,20	0,17	0,21	0,20	0,0513	0,0192
4,212	4,074	4,166	4,151	0,13	0,11	0,12	0,12	0,0704	0,0088
4,339	4,232	4,355	4,309	0,06	0,06	0,06	0,06	0,0670	0,0026

Apêndice F – Tabela para o gráfico log Qe versus log Ce para Freundlich

Ci (conc. inicial mg/L Al ³⁺)	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce 2 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce 3 (conc. final mg/L Al ³⁺)	Ce M (conc. final mg/L Al ³⁺)	Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)
0	0	0	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,415	0,599	0,691	0,568	0,653	0,647	0,644	0,648
40	0,031	0,015	0,028	1,429	0,691	1,290	1,137	1,286	1,310	1,290	1,295
60	0,082	0,089	0,086	3,779	4,101	3,963	3,948	1,874	1,863	1,868	1,868
80	0,118	0,116	0,125	5,438	5,346	5,760	5,515	2,485	2,488	2,475	2,483
100	0,152	0,166	0,154	7,005	7,650	7,097	7,250	3,100	3,078	3,097	3,092
120	0,365	0,419	0,358	16,820	19,309	16,498	17,542	3,439	3,356	3,450	3,415
160	0,73	0,82	0,760	33,641	37,788	35,023	35,484	4,212	4,074	4,166	4,151
200	1,515	1,585	1,505	69,816	73,041	69,355	70,737	4,339	4,232	4,355	4,309

Log Ce 1	Log Ce 2	Log Ce 3	Log Ce M	Log Qe 1	Log Qe 2	Log Qe 3	Log Qe M	DP logCe	dp Log Qe
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-0,38	-0,22	-0,16	-0,26	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19	0,1144	0,0031
0,15	-0,16	0,11	0,04	0,11	0,12	0,11	0,11	0,1707	0,0044
0,58	0,61	0,60	0,60	0,27	0,27	0,27	0,27	0,0179	0,0013
0,74	0,73	0,76	0,74	0,40	0,40	0,39	0,39	0,0170	0,0013
0,85	0,88	0,85	0,86	0,49	0,49	0,49	0,49	0,0206	0,0016
1,23	1,29	1,22	1,24	0,54	0,53	0,54	0,53	0,0373	0,0065
1,53	1,58	1,54	1,55	0,62	0,61	0,62	0,62	0,0256	0,0074
1,84	1,86	1,84	1,85	0,64	0,63	0,64	0,63	0,0122	0,0068

Apêndice G – Tabela para o cálculo dos Somatórios dos Quadrados (SS)

Ci (conc. inicial mg/L Al^{3+})	Abs. 1 (UA)	Abs. 2 (UA)	Abs. 3 (UA)	Ce 1 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 2 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce 3 (conc. final mg/L Al^{3+})	Ce M (conc. final mg/L Al^{3+})	Qe 1 (quant. remov./g FCB)	Qe 2 (quant. remov./g FCB)	Qe 3 (quant. remov./g FCB)	Qe M (quant. remov./g FCB)
0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
20	0,009	0,013	0,015	0,41	0,60	0,69	0,57	0,653	0,647	0,644	0,648
40	0,031	0,015	0,028	1,43	0,69	1,29	1,14	1,286	1,310	1,290	1,295
60	0,082	0,089	0,086	3,78	4,10	3,96	3,95	1,874	1,863	1,868	1,868
80	0,118	0,116	0,125	5,44	5,35	5,76	5,51	2,485	2,488	2,475	2,483
100	0,152	0,166	0,154	7,00	7,65	7,10	7,25	3,100	3,078	3,097	3,092
120	0,365	0,419	0,358	16,82	19,31	16,50	17,54	3,439	3,356	3,450	3,415
160	0,73	0,82	0,760	33,64	37,79	35,02	35,48	4,212	4,074	4,166	4,151
200	1,515	1,585	1,505	69,82	73,04	69,35	70,74	4,339	4,232	4,355	4,309

Qe (Langmuir-1)	SS	Qe (Freundlich)	SS	Qe (Langmuir-2)	SS	Qe (Langmuir-4)	SS	Qe (Langmuir-3)	SS
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,55	0,010	0,83	0,034	0,70	0,003	0,70	0,003	0,72	0,005
0,98	0,101	1,09	0,044	1,19	0,011	0,88	0,175	1,22	0,006
2,22	0,123	1,75	0,014	2,39	0,268	1,07	0,641	2,42	0,309
2,60	0,013	1,99	0,245	2,70	0,046	1,09	1,927	2,73	0,064
2,90	0,038	2,21	0,781	2,93	0,027	1,11	3,919	2,96	0,016
3,68	0,073	3,10	0,101	3,48	0,005	1,15	5,153	3,51	0,010
4,08	0,005	4,06	0,009	3,74	0,172	1,16	8,957	3,76	0,152
4,31	0,000	5,28	0,952	3,87	0,191	1,16	9,891	3,90	0,171

 Σ SS = 0,363 Σ SS = 2,180 Σ SS = 0,722 Σ SS = 30,666 Σ SS = 0,732