



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Programa Interunidades



Mestrado

Engenharia Civil e Ambiental

EMERSON LEANDRO DA SILVA

**REMEDIÇÃO DE METAIS PESADOS EM ESGOTO SANITÁRIO
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE FARINHA DA CASCA DE BANANA E
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

Bauru
2020



EMERSON LEANDRO DA SILVA

**REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM ESGOTO SANITÁRIO
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE FARINHA DA CASCA DE BANANA E
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Área de Concentração Saneamento.

Orientador: Prof. Dr^a. Marina Piacenti da Silva

Bauru
2020



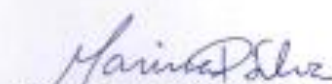
S586r Silva, Emerson Leandro da
Remediação de metais pesados em esgoto sanitário através da
aplicação de farinha da casca de banana e nanopartículas magnéticas /
Emerson Leandro da Silva. -- Bauru, 2020
84 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Engenharia, Bauru
Orientadora: Marina Piacenti da Silva

1. Adsorção. 2. Musa spp. 3. Metal pesado. 4. Magnetita. 5.
Quitosana. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE EMERSON LEANDRO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 03 dias do mês de dezembro do ano de 2020, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de EMERSON LEANDRO DA SILVA, intitulada **REMEDIÇÃO DE METAIS PESADOS EM ESGOTO SANITÁRIO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE FARINHA DA CASCA DE BANANA E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. MARINA PIACENTI DA SILVA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Câmpus de Bauru, Profa. Dra. JULIANE CRISTINA FORTI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Biosistemas / Faculdade de Ciências e Engenharia - FCE - UNESP - Tupã/SP, Prof. Dr. ADRIANO GONÇALVES DOS REIS (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de São José dos Campos - UNESP. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. MARINA PIACENTI DA SILVA

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço minha maravilhosa esposa Giscele e meus filhos Pedro e Emanuelle que sempre apoiaram e incentivaram minhas escolhas;

À minha orientadora Prof.^a Marina que tornou algo tão distante em realidade e que em momentos difíceis me incentivou a continuar;

Ao Prof.^o Aroldo que sempre esteve a disposição para me ajudar com seu grande conhecimento em química;

Ao Odair, Marcela e Bruna do laboratório da Unesp que estavam sempre dispostos a ajudar;
À UNESP e ao Departamento de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental que ofereceram a oportunidade de me desenvolver pessoalmente e profissionalmente.

RESUMO

A contaminação de água por metais pesados é um grande risco de poluição ambiental, bem como um precursor de diversas doenças nos seres humanos. A presença desses metais em níveis elevados nas estações de tratamento de esgoto motivou a busca por remediação desses poluentes no esgoto sanitário tratado (ER). Dentre as formas de remediação, a adsorção é um processo amplamente empregado para descontaminação de águas contendo esses metais. Desse modo, neste trabalho dois tipos de adsorventes foram preparados, caracterizados, otimizados e aplicados em ER: um bioadsorvente a base de farinha de casca de banana (FCB) e um adsorvente sintético a base de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com quitosana (NPM). Para determinar as melhores condições de adsorção de metais de forma simultânea no ER, foi realizado um estudo sistemático com uma solução simuladora (SS) contendo Al, Ba, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Zn. Os estudos de adsorção foram realizados através da avaliação das isotermas experimentais de adsorção em função da variação no valor do pH na SS, da massa dos adsorventes, do tempo de contato e ainda o estudo cinético pela aplicação dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os melhores parâmetros foram o pH no valor de 6, massa do adsorvente 25 mg e tempo de saturação rápido, em torno de 10 minutos. O modelo cinético que melhor se ajustou ao processo foi o pseudo-segunda ordem para todos os metais em ambos adsorventes. A capacidade de adsorção na SS alcançada pela NPM foi superior à FCB. A remoção pela NPM foi $\text{Al}=\text{Fe}=\text{Pb}=\text{Cu}=\text{Cr} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ba}$, nos percentuais de 100, 100, 100, 100, 100, 98, 88 e 76%, respectivamente. Já a FCB foi $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mn}$, nos percentuais de 97, 67, 63, 50, 46, 45, 44 e 5%, respectivamente. Paralelamente, o trabalho apresenta a avaliação sazonal das concentrações de metais em 41 amostras de esgoto sanitário tratado, que apresentaram altos níveis de Al e Fe. Parte destas amostras foram submetidas à adsorção utilizando as melhores condições encontradas no estudo com a SS. A remoção dos metais Al e Fe no ER com a FCB foi de 55,8% e 44,8% e com a NPM 53,2% e 64,4%, respectivamente. Os resultados sugerem que a afinidade entre os adsorventes com determinados íons metálicos se dá pelas características da superfície do adsorvente, bem como pelo número de espécies químicas disponíveis na solução e ainda pelo tipo de efluente, o qual pode interferir no processo adsorptivo. Sobretudo, os percentuais de remoção dos metais de forma simultânea por ambos adsorventes foram relevantes, tornando-os promissores para a remediação de metais pesados em esgoto sanitário após tratamento convencional.

Palavras-chave: Adsorção. *Musa spp.* Metal pesado. Magnetita. Quitosana.

ABSTRACT

The contamination of water by heavy metals is a great risk of environmental pollution, as well as a precursor of several diseases in humans. The presence of these metals at high levels in sewage treatment plants motivated the search for the remediation of these pollutants in the treated sanitary sewage (ER). Among the forms of remediation, adsorption is a process widely used to decontaminate waters containing these metals. Thus, in this work, two types of adsorbents were prepared, characterized, optimized and applied in ER: a bioadsorbent based on banana peel flour (FCB) and a synthetic adsorbent based on iron oxide nanoparticles functionalized with chitosan (NPM). To determine the best conditions for the adsorption of metals simultaneously in the ER, a systematic study was carried out with a simulator solution (SS) containing Al, Ba, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn and Zn. The adsorption studies were carried out through the evaluation of the experimental adsorption isotherms as a function of the variation in the pH value in the SS, the mass of the adsorbents, the contact time and also the kinetic study by the application of the pseudo-first and pseudo-second order. The best parameters were pH of 6, mass of the adsorbent 25 mg and fast saturation time, around 10 minutes. The kinetic model that best fitted the process was the pseudo-second order for all metals in both adsorbents. The SS adsorption capacity achieved by NPM was higher than FCB. The removal by NPM was $\text{Al} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Cu} = \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ba}$, in the percentages of 100, 100, 100, 100, 100, 98, 88 and 76%, respectively. FCB was $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Mn}$, in the percentages of 97, 67, 63, 50, 46, 45, 44 and 5%, respectively. In parallel, the work presents the seasonal evaluation of metal concentrations in 41 samples of treated sanitary sewage, which presented high levels of Al and Fe. Part of these samples were submitted to adsorption using the best conditions found in the study with SS. The removal of metals Al and Fe in the ER with FCB was 55.8% and 44.8% and with NPM 53.2% and 64.4%, respectively. The results suggest that the affinity between adsorbents with certain metal ions is due to the characteristics of the adsorbent surface, as well as the number of chemical species available in the solution and also the type of effluent, which can interfere in the adsorptive process. Above all, the percentage of metal removal simultaneously by both adsorbents was relevant, making them promising for the remediation of heavy metals in sanitary sewage after conventional treatment.

Keywords: Adsorption. *Musa spp.* Heavy metal. Magnetite. Chitosan.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estação de tratamento de esgoto (ETE).	7
Figura 2 – Interação adsorvente–adsorvato em solução aquosa.....	11
Figura 3 – Unidade do polissacarídeo celulose.	14
Figura 4 – Estrutura amorfa e ramificada da hemicelulose.	15
Figura 5 – Estrutura amorfa da lignina presente nos vegetais fibrosos.	15
Figura 6 – Estrutura do biopolímero quitosana.	17
Figura 7 – Esquema simplificado do preparo da casca de banana.	19
Figura 8 - Esquema simplificado da síntese das nanopartículas.	20
Figura 9 – Soluções monoelementares.	22
Figura 10 – Processos de agitação e separação dos adsorventes FCB e NPM.....	23
Figura 11 - Estação de tratamento de esgoto de Bauru.	26
Figura 12 - Esquema simplificado da digestão do esgoto sanitário tratado.	28
Figura 13 – Curvas analíticas no ICP-OES.	30
Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura da FCB.	33
Figura 15 - Análise de energia dispersiva de Raios X da FCB.	34
Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da FCB.	35
Figura 17 - Propriedades da nanopartícula magnética em solução aquosa.	36
Figura 18 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do nanoadsorvente NPM	37
Figura 19 - Análise de energia dispersiva de Raios X da NPM	38
Figura 20 – Espectros na região do infravermelho do nanoadsorvente NPM.....	39
Figura 21 – Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM no equilíbrio (q_e) em função do pH.	40
Figura 22 – Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM no equilíbrio (q_e) em função da variação da massa dos adsorventes.....	42
Figura 23 - Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM em função do tempo de contato.....	43
Figura 24 – Ajuste do modelo pseudo-segunda ordem da cinética de adsorção dos metais pela FCB.....	44
Figura 25 – Ajuste do modelo pseudo-segunda ordem da cinética de adsorção dos metais pela NPM.....	45
Figura 26 – Resultados da adsorção utilizando os melhores parâmetros dos estudos de remediação de metais pesados em solução simuladora	48

Figura 27 – Concentrações dos metais no esgoto tratado da ETE-Candeias.	51
Figura 28 – Resultados da adsorção de metais pesados em esgoto real tratado.....	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos metais potencialmente cancerígenos.....	9
Tabela 2 - Concentração de metais em função da classe dos receptores.....	10
Tabela 3 – Diferenças entre fisissorção e quimissorção.	12
Tabela 4 - Concentração de metais pela legislação e na solução simuladora.....	22
Tabela 5 – Método de limpeza dos frascos de digestão.	27
Tabela 6 – Método de digestão das amostras de ER	28
Tabela 7 – Concentrações da curva analítica.....	29
Tabela 8 – Resultados da validação do método analítico	31
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela FCB.....	46
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela NPM.....	46

LISTA DE ABREVIACÕES

ACGIR/OSHA	<i>American conference of Governmental Industrial Hygienists</i> (Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais)
ATR	Refletância Total Atenuada
CESTESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAE	Departamento de Água e Esgoto de Bauru
EDX	Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia)
ER	Esgoto sanitário tratado
SS	Solução Simuladora (mistura de metais)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FCB	Farinha de Casca da Banana
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IARC	<i>Internacional Agency for Research on Cancer</i> (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Milli-Q®	Sistema de Água Ultrapura
NPM	Nanopartículas Magnéticas de óxido de ferro encapsulada pela Quitosana
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i> (Reator Anaeróbico com Mata de Lodo de Fluxo Ascendente)
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
USEPA	<i>Envirinmental Protection Agency United States</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIACÕES	vi
SUMÁRIO	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 TRATAMENTO DO ESGOTO.....	6
3.2 METAIS PESADOS	8
3.3 ADSORÇÃO	10
3.4 BIOADSORVENTES	13
3.4.1 <i>Celulose</i>	14
3.4.2 <i>Hemicelulose</i>	14
3.4.3 <i>Lignina</i>	15
3.5 NANOADSORVENTES.....	16
3.5.1 <i>Quitosana</i>	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 PREPARO E SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	18
4.1.1 <i>Farinha da Casca de Banana</i>	18
4.1.2 <i>Nanopartículas Magnéticas</i>	19
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ADSORVENTES	21
4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO SIMULADORA (SOLUÇÃO DE METAIS)	21
4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO NA SOLUÇÃO DE METAIS (SS).....	22
4.4.1 <i>Estudo da Influência da Variação do valor do pH</i>	24
4.4.2 <i>Estudo da Variação da Massa dos Adsorventes</i>	24
4.4.3 <i>Estudos Cinéticos das Adsorções</i>	24

4.5	COLETA DO ESGOTO SANITÁRIO TRATADO	26
4.6	QUANTIFICAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS	27
4.6.1	<i>Digestão das Amostras de Esgoto Tratado</i>	27
4.6.2	<i>Quantificação dos Metais por ICP-OES</i>	28
4.6.3	<i>Confecção da Curva Analítica</i>	29
4.6.4	<i>Validação do Método de Análise</i>	30
4.7	ADSORÇÃO DAS AMOSTRAS DE ESGOTO SANITÁRIO TRATADO	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	PREPARO E SÍNTESE DOS ADSORVENTES	32
5.1.1	<i>Preparo e Caracterização da Farinha da Casca de Banana</i>	32
5.1.2	<i>Síntese e Caracterização das Nanopartículas Magnéticas</i>	36
5.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO NA SOLUÇÃO SIMULADORA	40
5.2.1	<i>Estudo da Influência Variação do pH no Processo Adsorativo</i>	40
5.2.2	<i>Estudo da Variação da Massa dos Adsorventes</i>	41
5.2.3	<i>Estudo Cinético de Adsorção</i>	42
5.2.4	<i>Melhores parâmetros adsorativos e potencial de remoção dos adsorventes</i> <i>FCB e NPM</i>	47
5.3	QUANTIFICAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE ESGOTO TRATADO	48
5.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO NO ESGOTO SANITÁRIO TRATADO	52
6	CONCLUSÕES	55
	RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
	ANEXO A	69

1 INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de esgotos (ETEs) são requisitos fundamentais às sociedades urbanas, pois geram condições sanitárias que promovem a saúde pública e preservação de recursos naturais (OLIVEIRA, 2006). As ETEs são sistemas operacionais que por meio de processos físicos, químicos e biológicos removem poluentes dos esgotos para posteriormente devolvê-los ao ambiente nos padrões exigidos pelas leis ambientais vigentes.

Atualmente, a cidade de Bauru descarta praticamente todo o seu esgoto *in natura* no Rio Bauru e mais 10 afluentes (bacia hidrográfica do Tietê-Jacaré). São lançados aproximadamente 1000 L s^{-1} de esgoto no Rio Bauru, sendo 85% despejo residencial e 15% despejo industrial. Apesar da relevância da questão ambiental e sanitária, os órgãos competentes implantaram até o momento um Sistema de Tratamento que alcança apenas cerca de 4% do esgoto tratado (ETE-Candeias), cujo objetivo é o afastamento, tratamento e disposição final do esgoto doméstico gerado (DAE, 2019). Embora as intervenções estejam providenciando tratamento adequado ao esgoto quanto aos parâmetros físico-químicos e biológicos, a remediação dos metais não é uma rotina da ETE-Candeias.

Recentemente, Pipi e colaboradores (2018) desenvolveram um trabalho caracterizando os níveis de metais na ETE-Candeias da cidade de Bauru desde o gradeamento até a jusante do corpo receptor, mostrando que, apesar de não ser o objetivo das estações de tratamento de esgoto sanitário, de alguma forma os níveis da maioria dos metais diminuem quando comparadas às amostras de gradeamento e saída (efluente tratado). Neste mesmo trabalho, os autores mostram que dependendo da época do ano, e principalmente dos índices de precipitação, algumas concentrações ultrapassam os limites exigidos para descarte do esgoto tratado.

Os metais, principalmente metais pesados, são poluentes persistentes do ecossistema aquático, devido à sua resistência à decomposição em condições naturais. Sua presença em ambientes aquáticos é resultado de vários fatores, como a lixiviação de rochas, deposição

atmosférica, descarga de esgotos sanitários ou domésticos, industriais, entre outros (KHAN 2011). Além de representar implicações para o meio ambiente, a poluição constituída por metais pesados é também um grande problema para a saúde humana. Estudos epidemiológicos indicam a associação entre alguns metais e várias doenças como morbidade cardiovascular, hipertensão, arteriosclerose, alterações inflamatórias e até doenças neurodegenerativas (BARTOLI *et al.*, 2011; CETESB, 2013; GREGORY II *et al.*, 2008; OIKONEN, 2003; VOJINOVIC *et al.*, 2015).

Para o tratamento e remoção de metais em efluentes, a técnica de adsorção é um método muito eficaz (VAGHETTI, 2009). De longa data, o carvão ativado é o material adsorvente mais utilizado para adsorção devido sua versatilidade e eficácia no processo adsorptivo para remoção de metais em efluentes (CRUZ, 2009; SOUSA *et al.*, 2007). Não obstante, existem outros métodos utilizados no tratamento desses efluentes, como a resina de troca iônica e osmose reversa (FU; WANG, 2011). Porém, estes processos apresentam custo elevado na aquisição e manutenção dos equipamentos. Todavia, novos estudos buscam outras alternativas que apresentem eficiência na remoção dos metais pesados, facilidade de regeneração do adsorvente e recuperação dos metais e que ainda seja abundante, renovável e com baixo custo (CRUZ, 2009).

Dentre as técnicas viáveis na remoção dos metais pesados se destacam os bioadsorventes, pois são naturais, abundantes, renováveis e de baixo custo. A bioadsorção apresenta uma particularidade de adsorção, pois utiliza biomassa vegetal como material adsorvente para remoção de metais em soluções aquosas. O processo de bioadsorção é realizado pelas interações eletrostáticas e/ou formações de ligações entre íons metálicos e grupos funcionais da biomassa vegetal (RODRIGUES *et al.*, 2006). Logo, os bioadsorventes vêm sendo bastante estudados como materiais alternativos para o tratamento de diversos tipos efluentes que possuam metais pesados em sua composição (BARROS, 2012; BOEYKENS; SARALEGUI; NÉSTOR PIOL, 2018; LEIZOU, *et al.*, 2019). Dentre os bioadsorventes, a casca da banana se destaca, por ser um fruto consumido em abundância em todo Brasil, cuja casca normalmente é descartada (CARVALHO *et al.*, 2016). Além disso, a casca de banana possui inúmeros grupos orgânicos responsáveis pela adsorção de metais, constituídos por vários grupos do tipo carbonilas, fenóis, carboxilas e hidroxilas que são provenientes de grupos funcionais como a celulose, holocelulose, lignina, ácido pécico, ácidos orgânicos e proteínas (CRUZ, 2009; MARTINS *et al.*, 2015; VAGHETTI, 2009). Desse modo, os grupos funcionais orgânicos formam ligações com os metais através de

interações eletrostáticas, bem como químicas do tipo iônicas e/ou covalentes (ROCHA; ZAIA; ALFAYA, 2009).

Outra alternativa para a remoção de metais pesados são os nanomateriais ferrimagnéticos que vem se destacando como alternativa viável, pois são altamente eficientes na remoção e recuperação dos metais adsorvidos, somado à fácil regeneração das nanopartículas. Além disso, uma propriedade das nanopartículas é a sua enorme flexibilidade para a aplicação *in situ*. As nanopartículas de ferro modificadas tornam-se uma ferramenta versátil para a remediação de metais e compostos orgânicos em águas subterrâneas, do solo e ar (LIU *et al.*, 2013). Outra propriedade importante das nanopartículas magnéticas é a alta capacidade e eficiência na remoção de diferentes íons metálicos, devido à sua elevada área superficial (LIU *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013) e com vantagem única de fácil separação sob ação de campo magnético externo (OH, 2011). Outro aspecto importante da nanopartícula de óxido de ferro (Fe_3O_4) é a sua capacidade de funcionalização por compostos que podem adsorver metais (como quitosana, APTMS (3-aminopropyl trimethoxysilane), sílica, ácido húmico, entre outros), garantindo assim a remoção de metais tóxicos em ambiente aquoso (ZHANG *et al.*, 2013; ZHOU; WU; ZHANG, 2011). A quitosana tem sido uma alternativa viável para a modificação superficial de nanopartículas a base de ferro, pois apresenta grupos orgânicos importantes para o processo adsortivo que, por sua vez, potencializa o caráter adsortivo do nanomaterial. Os principais grupos orgânicos são a celulose e grupos amino (HUANG *et al.*, 2009; KUMAR, 2000; THINH *et al.*, 2013; WU; TSENG; JUANG, 2001).

Em suma, a técnica da adsorção tornou-se um método amplamente utilizado e favorável à remediação de metais pesados em solução aquosa, sendo assim a farinha da casca da banana e as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com quitosana foram utilizadas nesse trabalho para a remoção de metais pesados de forma simultânea em uma mistura de metais contendo Al, Ba, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Zn para medir parâmetros adsortivos e, posteriormente, aplicá-los em amostras de esgoto sanitário tratado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de dois tipos de adsorventes na remediação de metais pesados em esgoto sanitário tratado: um bioadsorvente a base de farinha de casca de banana e um nanoadsorvente a base de nanopartículas de Fe_3O_4 @quitosana.

2.2 Objetivos Específicos

O objetivo principal foi alcançado através da execução dos seguintes objetivos específicos:

- Preparar a farinha de casca de banana por meio de processos físicos e químicos;
- Sintetizar e encapsular a magnetita com a quitosana;
- Caracterizar as estruturas superficiais e moleculares dos adsorventes pelas técnicas de MEV, EDX e FT-IR;
- Preparar uma solução simuladora de efluente (mistura de metais) para estudo de adsorção de metais de forma simultânea;
- Aplicar o estudo da capacidade adsortiva de ambos adsorventes na solução simuladora e extrair os melhores parâmetros de aplicação dos adsorventes em meio aquoso ideal;
- Avaliar sazonalidade da concentração de metais no esgoto sanitário tratado da ETE-Candeia da cidade de Bauru;

- Aplicar ambos adsorventes nas amostras de esgoto sanitário tratado que apresentaram altos teores de metais utilizando os melhores parâmetros adquiridos no estudo de adsorção com a solução simuladora;
- Verificar a capacidade e a eficiência adsortiva do bioadsorvente e do nanoadsorvente na solução de metais ideal e nas amostras de esgoto sanitário tratado da ETE-Candeias.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamento do Esgoto

A ausência do sistema de fornecimento de água, tratamento de esgoto e destinação adequada de resíduos sólidos acompanhada do desenvolvimento populacional acelerado, torna-se um problema no que se refere ao saneamento básico e ambiental, propiciando o desenvolvimento de doenças e grande problemas de saúde pública (OLIVEIRA, 2006). O termo esgoto caracteriza os efluentes gerados no uso de águas que podem ser de uso doméstico, comercial, industrial, pluviais e entre outras fontes (CHAGAS, 2000). O tratamento do esgoto consiste na remoção de poluentes e seu método está vinculado às características físicas, químicas e biológicas do esgoto, que depende de alguns fatores importantes, tais como: área disponível para implementação estrutural da estação de tratamento de esgoto (ETE), tipo de esgoto a ser processado (sanitário, doméstico, industrial, etc), volume e vazão do esgoto recebido diariamente e sazonalmente, proximidade e a característica do corpo hídrico receptor do efluente tratado e local para destinação dos resíduos gerados no processo de tratamento do esgoto, o lodo (JORDÃO; PESSÔA, 2011). Na Figura 1, foi ilustrada a dimensão de uma ETE, bem como a presença do corpo receptor próximo à estação.



Figura 1 – Estação de tratamento de esgoto (ETE).

Fonte: BrK-Ambiental (2019).

As etapas de tratamento do esgoto são divididas de acordo com o grau de purificação desejada (COSAN, 2013; JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). O tratamento pode ser dividido em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (polimento). O tratamento preliminar é constituído por sistemas de gradeamento grosseiro e fino, mensuração da vazão e sedimentação (desarenador) onde são retidos sólidos grosseiros, matéria orgânica e inorgânica mais pesada como a areia (JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). Na maioria das vezes, no tratamento primário ocorre a remoção de sólidos sedimentáveis e parte da matéria orgânica, através de processos físicos (decantadores) como meio de depuração (JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). O tratamento secundário é composto por reatores biológicos anaeróbios e/ou aeróbios e neste processo grande parte da matéria orgânica, assim como uma parcela do nitrogênio e fósforo, são removidos (JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). A decomposição da matéria orgânica pelo processo biológico anaeróbio é feita por microrganismos na ausência de oxigênio. Dentre os métodos de tratamento anaeróbio pode-se destacar o reator *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) (JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). A eficiência do processo anaeróbio alcança entre 65 a 75%, sendo necessário um tratamento complementar posterior como o processo aeróbio e/ou desinfecção (SABESP, 2019). Já a degradação da matéria orgânica pelo processo biológico aeróbio, ocorre nos tanques de aeração, ou seja, na presença de oxigênio e posteriormente

encaminhado ao processo de sedimentação que ocorre nos decantadores secundários e, nesse último processo, o efluente clarificado é devolvido ao meio ambiente após desinfecção. O processo de degradação aeróbia tem eficiência de remoção da matéria orgânica em aproximadamente 90% (JORDÃO; PESSÔA, 2011; VON SPERLING, 1996). Estes processos são similares aos fenômenos naturais que ocorrem nos corpos receptores conhecido como autodepuração, contudo mais acelerado. Já o tratamento terciário é um processo físico-químico não utilizado com frequência pela ETEs, todavia são mecanismos que complementam a remoção de matéria orgânica e microrganismos patogênicos (COSAN, 2013; SABESP, 2019). As aplicações desses processos e a universalização do tratamento do esgoto em nosso país tem sido um grande desafio, pois não existe senso de prioridade e muito menos investimentos adequados em saneamento básico por parte dos governos (TRATA-BRASIL, 2010). Contudo, nas áreas onde há tratamento do esgoto, seria essencial a minimização do impacto ao meio ambiente por meio da sistematização e remoção dos metais pesados e também contribuir de alguma forma para diminuição das incidências de doenças que tem como precursores esses metais pesados.

3.2 Metais Pesados

A elevada gama de produtos industrializados proporciona um volume significativo de espécies químicas nocivas à saúde. Os metais pesados, definido como grupo de elementos químicos que possui densidade atômica superior a 5 g cm^{-3} ou massa atômica maior que 20 u, são matérias-primas fundamentais das indústrias de base e modernas, logo estão presentes na maioria dos efluentes industriais (VOLESKY, 2001). Desse modo, vêm ganhando uma atenção especial pela toxicidade à saúde humana e por acarretar grande desequilíbrio ambiental (HOSSAIN *et al.*, 2012). Neste sentido, as regulamentações ambientais estão cada vez mais exigentes e, conseqüentemente, crescem as demandas por inovações tecnológicas para remediação de efluentes contendo metais pesados (GABALLAH; KILBERTUS, 1998). Menos de 1% dos metais pesados estão presentes na crosta terrestre e podem ser divididos em dois grupos (MOREIRA; ALLEONI, 2004; PINO *et al.*, 2006). O primeiro grupo contempla os metais considerados micronutrientes que são necessários para o bom desempenho de funções vitais dos organismos animais e vegetais. Dessa forma, estes metais como o Mo, Cu, Mn, Zn, Fe estão presentes na maioria dos organismos vivos em baixas concentrações, contudo, podem causar toxicidade em altas concentrações (MAEDA *et al.*, 1992; MOREIRA; ALLEONI, 2004). O outro grupo são os metais que não possuem função biológica que mesmo em pequena concentração no

organismo podem desenvolvem doenças, pois são tóxicos e bioacumuladores nos seres vivos, por exemplo, o chumbo (MOREIRA; ALLEONI, 2004).

Ao passo que esses metais tóxicos são lançados no meio ambiente em concentrações maior que os níveis determinados pela legislação ambiental, os danos causados aos organismos vivos podem ser irreversíveis. De acordo com o apresentado na Tabela 1, as principais agências internacionais que protegem o meio ambiente e a saúde humana classificam os metais pesados Pb, Ni, Cd, Zn e Cu como suspeitos de serem precursores de alguns tipos de carcinomas (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000).

Tabela 1 – Classificação dos metais potencialmente cancerígenos.

Metal	USEPA	IARC	ACGIR/OSHA
Pb	Provável carcinógeno em humanos	Possível carcinógeno em humanos	Carcinógeno em animais
Ni	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos
Cd	Provável carcinógeno em humanos	Provável carcinógeno em humanos	Suspeito carcinógeno em humanos
Zn	Não classificado	Não classificado	Não classificado
Cu	Não classificado	Não classificado	Não classificado

USEPA: *U.S. Environmental Protection Agency*; IARC: *International Agency for Research on Cancer*; ACGIR/OSHA: *American conference of Governmental Industrial Hygienists*.

Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

Já a Tabela 2 apresenta os limites máximos das concentrações de alguns metais pesados em águas doce de classe I, II e III. De acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 357/2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011), os corpos d'água doce podem ser classificados da seguinte forma: Classe Especial - destinadas ao abastecimento público e consumo humano após desinfecção simples; preservação do equilíbrio natural e ambientes aquáticos em unidades de conservação e proteção integral. Classe 1 - utilizada no abastecimento público após tratamento simplificado; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigações de hortaliças e frutas para consumo humano. Classe 2 - normalmente, utilizada ao

abastecimento público para consumo residencial, após tratamento convencional; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato direto; irrigações de hortaliças e frutas para consumo humano e pesca. Classe 3 - destinada, após tratamento convencional ou avançado, ao abastecimento público para consumo residencial; irrigação de plantas, pesca, recreação de contato secundário e dessedentação de animais. Por fim, Classe 4 - utilizada restritamente para navegação e harmonia paisagística.

Tabela 2 - Concentração de metais em função da classe dos receptores.

Metal	LIMITE CONAMA		
	Classe I	Classe II	Classe III
Al	0,100	0,100	0,200
Fe	0,300	0,300	5,000
Ba	0,700	0,700	1,000
Cu	0,009	0,009	0,013
Pb	0,010	0,010	0,033
Mn	0,100	0,100	0,500
Cr	0,050	0,050	0,050
Zn	0,180	0,180	5,000

Concentração em mg L⁻¹

Fonte: CONAMA (2005; 2011).

3.3 Adsorção

O termo adsorção foi usado pela primeira vez referindo-se à adsorção de gases em superfícies por Kayser em 1881 (DABROWSKI, 2001). O novo termo contrariava a absorção, a qual um gás penetra os interstícios de um sólido absorvente. No passado, foram observados o fenômeno da adsorção de um gás em carvão calcinado, resfriado em mercúrio (Hg) por Fontana em 1777 e, no mesmo período, foi observado por Scheele o mesmo efeito em um experimento parecido (DABROWSKI, 2001; ZUIM, 2010). Outra contribuição importante para o processo adsorativo foi quando o cientista Saussure em 1814 atribuiu a relação entre a eficiência da adsorção e a área superficial do adsorvente (DABROWSKI, 2001). Historicamente, entre as aplicações da adsorção, a mais marcante relacionada a humanidade, foi durante a Primeira Guerra Mundial, quando foram criadas as máscaras de gás que utilizavam sílica gel e, posteriormente, carvão ativado para retenção dos gases tóxicos (PUPIM, 2005). Já na Segunda Guerra Mundial este princípio adsorativo foi utilizado

como agente secante, pois sílica gel removia a umidade dos equipamentos militares para que não enferrujassem e ainda mantinha os antibióticos à base de penicilina secos em meio às expedições (PUPIM, 2005). Dentro da indústria, as aplicações da adsorção aconteceram por volta de 1920 utilizadas como removedor de álcool e benzeno em fluxos de corrente gasosas de gás natural com o objetivo de recuperar estes componentes do biogás, bem como purificá-lo (PUPIM, 2005). Atualmente, técnicas de adsorção têm sido largamente utilizada para remoção dos poluentes da água contaminada, pois consiste em um método simples, eficiente e de baixo custo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dentre os adsorventes mais utilizados estão o carvão ativado (CRUZ, 2009; GONG *et al.*, 2006; MURANAKA, 2010; SOUZA *et al.*, 2007), argila de base mineral (AMIRIANSHOJA *et al.*, 2013; ABOLLINO *et al.*, 2003), zeólitas (peneiras moleculares) (VIDAL *et al.*, 2012), resíduos lignocelulósicos (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2019; SOUSA-NETO *et al.*, 2012; SOUSA *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2016), nanomateriais (MATEI *et al.*, 2019; YAMAURA; FUNGARO, 2013), entre outros.

A adsorção é definida como uma técnica de separação que transfere massa pelo método de extração sólido-fluido através do acúmulo de certas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas na superfície de um material sólido, separando-os (GONÇALVES, 2001). Conforme ilustrado na Figura 2, a adsorção é a transferência de constituintes (adsorvatos) de uma fase líquida ou gasosa para uma superfície em fase sólida (adsorvente) e a transferência desses constituintes ocorre devido às forças atrativas existentes na zona interfacial do adsorvente (FRANCO; CASTRO; WALTER, 2015; RUTHVEN, 1984).

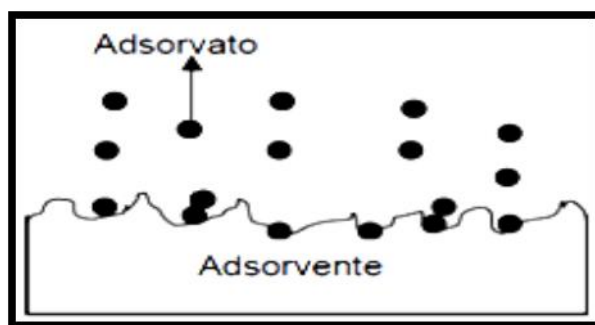


Figura 2 – Interação adsorvente–adsorvato em solução aquosa.

Fonte: Franco; Castro; Walter (2015).

A adsorção pode ser dividida, de modo geral, em adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A fisissorção são interações do tipo Van der Waal - eletrostática (fraca), similares as forças de coesão molecular e teoricamente reversíveis

(NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Por outro lado, a quimissorção são interações do tipo iônica e/ou covalentes (forte) que envolve o compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, ou seja, um processo normalmente irreversível, pois se trata do resultado de uma reação química (HUAMÁN, 2005; NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Outras diferenças importantes entre os tipos de adsorção se dá pelo fato que a adsorção física ocorrer de forma mais rápida e os adsorvatos se posicionam em multicamadas (camadas sobrepostas) sobre a superfície do adsorvente, sendo assim ocorre em sítios inespecíficos, enquanto que na adsorção química o processo adsortivo é mais lento e a interação adsorvente–adsorvato se dá por meio de monocamadas e em sítios específicos (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014), conforme resumido de forma simplificada na Tabela 3.

Tabela 3 – Diferenças entre fisissorção e quimissorção.

	TIPOS DE ADSORÇÃO	
	Física	Química
Tipos de Forças	Van der Waals	Ligações Químicas
ΔH_{ADS} (calor de adsorção)	10 – 40 kJ mol ⁻¹	40 – 1000 kJ mol ⁻¹
Número de Camadas	Multicamadas (Freundlich)	Monocamada (Langmuir)
Processo de Adsorção	Reversível e rápido	Geralmente irreversível

Fonte (adaptado): Inglezakis; Pouloupoulos (2006).

No entanto, o mecanismo da adsorção depende de alguns fatores importantes como as características naturais do adsorvente empregado (poros, área superficial, natureza e quantidade de sítios funcionais) e do adsorvato (afinidade com grupos funcionais do adsorvente), mas também de outras variáveis favoráveis à adsorção como a granulometria das partículas, agitação do meio, a temperatura, polaridade, pH da solução, dentre outras (BARROS, 2012; FERNANDES, 2008).

Portanto, a técnica de adsorção é muito eficaz no tratamento de efluentes contaminados com resíduos metálicos, sendo que os materiais adsorventes estudados nesse trabalho possuem atributos necessários para remoção desses resíduos em sua forma ionizada, em meio aquoso (VAGHETTI, 2009).

Cabe ressaltar que existem outros métodos utilizados pelas indústrias metalúrgicas e de galvanoplastia para tratar efluentes contendo metais, como a resina de troca iônica e

osmose reversa (FU; WANG, 2011). Porém estes processos apresentam custo elevado na aquisição e manutenção dos equipamentos. E ainda processos como coagulação e floculação não são ambientalmente favoráveis, pois promovem a geração de resíduos como o lodo (GASPAR, 2003; NASERNEJAD *et al.*, 2005).

3.4 Bioadsorventes

A adsorção é considerada uma das tecnologias mais eficientes para tratamento de poluentes em solução aquosa. No sentido de reduzir os resíduos metálicos gerados nas atividades industriais e se adequar aos padrões rigorosos da legislação, há uma constante busca por métodos de tratamento alternativos com baixo custo, abundante e renováveis, e dessa maneira a bioadsorção vem se destacando por conta desses atributos (CRUZ, 2009). A bioadsorção apresenta uma particularidade na adsorção, pois utiliza biomassa vegetal como material adsorvente para remoção de substâncias dos fluidos. O processo de bioadsorção é realizado pelas interações eletrostáticas e formações de ligações entre íons metálicos e grupos funcionais da biomassa vegetal (RODRIGUES, 2006). Existem vários tipos de materiais bioadsorventes que na sua grande maioria são materiais descartados nas atividades agrícolas e domésticas e que ao passar por alguns processos de pré-tratamento tornam-se capazes de remover compostos metálicos presentes em resíduos aquosos (CRUZ, 2009). Atualmente, diversas pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de promover a bioadsorção e recuperação de metais dispersos em fluidos industriais. Dentre elas, destacam-se o uso de casca de banana e laranja (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003), casca de abacaxi e tangerina (BARROS, 2014), algas marinhas (VOLESKY, 2001), palha de arroz (CRYSTIAN; ZAIA; ALFAYA, 2009; GONG *et al.*, 2006), bagaço de cana (GUPTA; ALI, 2000) e casca de coco (SOUSA *et al.*, 2007) como alternativas de materiais bioadsorventes. Somando-se a isso, outra contribuição do uso desses materiais lignocelulósicos como adsorventes se dá pela eliminação dos resíduos agroindustriais que de certa forma agrega valor econômico a esses supostos resíduos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os bioadsorventes lignocelulósicos são constituídos basicamente por macrocomponentes denominadas celulose, hemicelulose e lignina, bem como microcomponentes como ésteres, álcoois, grupos aminos, entre outros (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os macrocomponentes possuem os grupos funcionais responsáveis, na maioria das vezes, pela interação com poluentes potenciais adsorvatos.

3.4.1 **Celulose**

A celulose é a estrutura orgânica mais abundante no planeta, pois constitui a estrutura da parede celular dos vegetais. O polímero celulose é formado por duas unidades repetitivas de glicose esterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas, denominada celobiose, conforme apresentado na Figura 3 (SILVA *et al.*, 2009; SOUSA-NETO *et al.*, 2012). Um dos grupos mais abundantes e importantes do processo de adsorção da biomassa são os grupos hidroxilas responsáveis pelas interações do tipo ligações de hidrogênio como o adsorvato, bem como agregar polaridade à molécula contribuindo com a fisissorção (SILVA *et al.*, 2009).

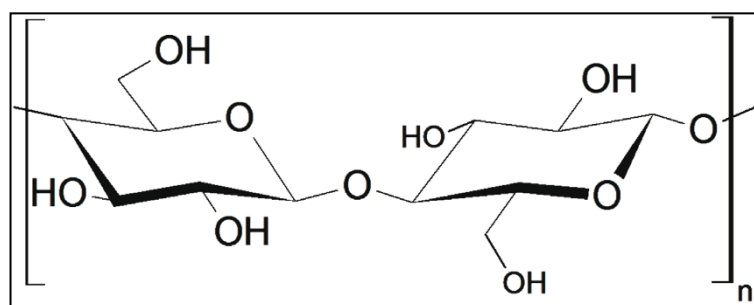


Figura 3 – Unidade do polissacarídeo celulose.

Fonte: Sousa-Neto *et al.* (2012).

3.4.2 **Hemicelulose**

A hemicelulose é a segunda molécula mais encontrada na natureza (REN; PENG; SUN, 2008; BARRETO, 2009). De acordo com o apresentado na Figura 4, sua cadeia molecular não é muito extensa, porém bastante ramificada que propicia a formação de uma estrutura amorfa e, por esse motivo, se torna sensível à ataques químicos ácidos ou alcalinos (BRUM, 2007; SOUSA-NETO *et al.*, 2012). Diferente da celulose, a hemicelulose é formada por diferentes açúcares pertencentes aos grupos das hexoses, pentoses, xiloses, de-oxiexoses e ácidos hexourônicos, sendo assim a hemicelulose é constituída por vários grupos orgânicos poliméricos com propriedades intrínsecas e está presente em todas as plantas fibrosas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

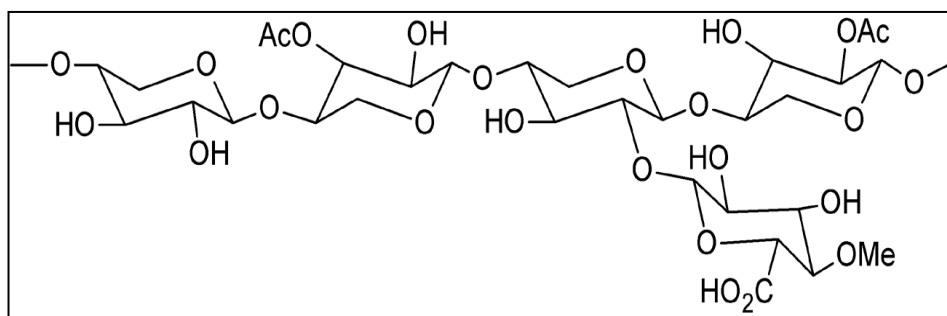


Figura 4 – Estrutura amorfa e ramificada da hemicelulose.

Fonte: Sousa-Neto *et al.* (2012).

3.4.3 *Lignina*

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Sua estrutura é formada por macromoléculas tridimensionais amorfas, conforme mostrado na Figura 5, que conecta as fibras celulósicas umas às outras agregando rigidez, sustentação, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (BRUM, 2007; NASCIMENTO, 2014; SILVA *et al.*, 2009).

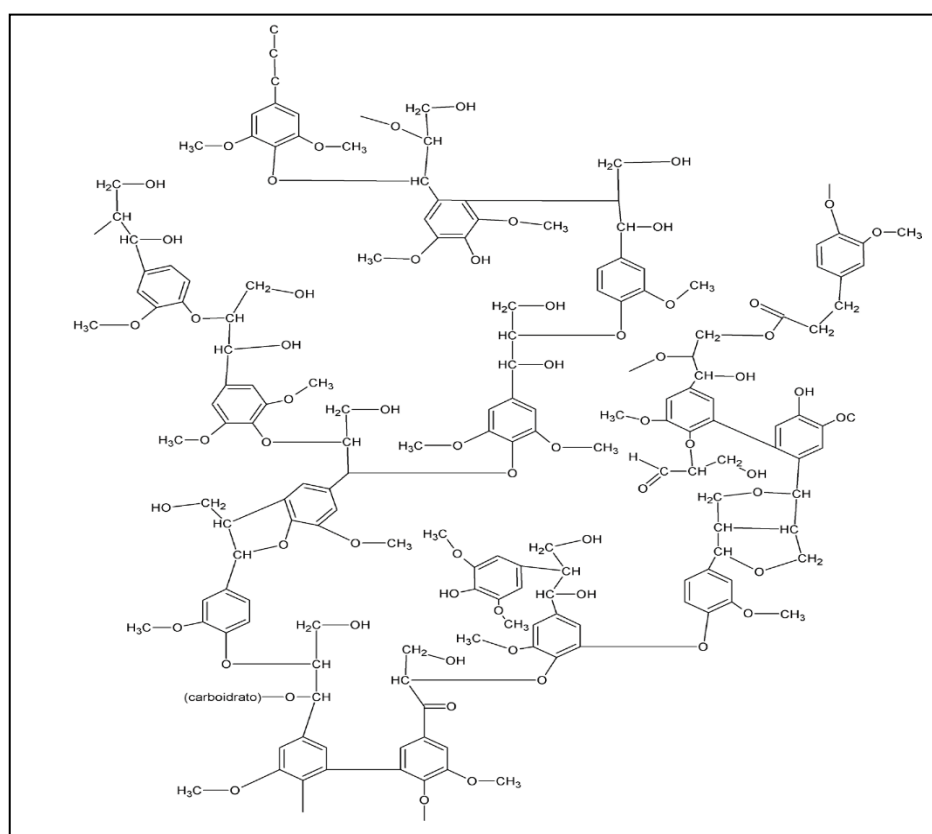


Figura 5 – Estrutura amorfa da lignina presente nos vegetais fibrosos.

Fonte: Fengel; Wegener (1984).

3.5 Nanoadsorventes

A nanotecnologia é uma área de estudo que vem ganhando destaque nas últimas décadas e tem sido aplicada em diversas áreas da ciência, tecnologia e inovação. Dentre as áreas de maior atuação da nanotecnologia pode-se citar a biomedicina, biotecnologia, indústria de catalisadores e, além disso, no tratamento de águas residuárias (KAUR *et al.*, 2014). As nanopartículas são consideradas materiais que possuem tamanho entre 1 a 100 nm e, devido ao seu tamanho extremamente reduzido, possuem propriedades físicas e químicas importantes como a grande área superficial e elevada reatividade com outros compostos (XU *et al.*, 2012). O nanomaterial à base de óxido de ferro, somado às características supracitadas, possuem biocompatibilidade, custo relativamente baixo e alta capacidade na remoção de íons metálicos em solução aquosa por adsorção (HUA *et al.*, 2012). No processo de adsorção de metais em sua forma ionizada o óxido a base de ferro mais utilizado é a magnetita (Fe_3O_4) (NASSAR, 2010; SINGH *et al.*, 2011). A magnetita nanosintetizada, conserva as mesmas propriedades da magnetita granular de tamanho maior, dessa maneira, as características magnéticas e sítios polares responsáveis pela adsorção de íons metálicos são preservadas, sendo assim associada a capacidade de adsorção de poluentes à separação magnética pela aplicação de um ímã externo que, por sua vez, é considerada uma tecnologia alternativa viável ao tratamento de águas residuais industriais (YAMAURA; COSTA; GUALBERTO YAMAMURA, 2007). Outro benefício atribuído as nanopartículas é a possibilidade de modificação da sua superfície pela adição de coberturas poliméricas contendo grupos funcionais, (como por exemplo a quitosana), conferindo especificidade a esses nanomateriais e, nesse contexto, potencializar o processo de remoção de íons metálicos em meio aquoso (ZARGOOSH *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2014; KIRILLOV *et al.*, 2014).

3.5.1 Quitosana

As nanopartículas magnéticas são excelentes adsorventes para remoção de metais pesados em água. Em contrapartida, as nanopartículas tem baixa estabilidade e alta reatividade oxidativa em ambiente rico em oxigênio e, afim de diminuir esses efeitos e melhorar sua especificidade, a encapsulação por polímeros naturais tem sido uma alternativa fundamental (WU; HE; JIANG, 2008; KOLBE *et al.*, 2011). O encapsulamento das nanopartículas magnéticas em uma matriz polimérica, como ácido poliacrílico, quitosana ou carboximetil celulose, é recomendado para obter boa dispersão coloidal e aumentar a sua eficiência por meio da adição de grupos funcionais importantes à adsorção, agregando bons resultados na remoção de metais pesados (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Dentre

esses biopolímeros, a quitosana tem sido utilizada em grande escala para diversos fins comerciais.

A quitosana é um polímero natural abundante e renovável que possui intrínsecas propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade, antitumoral, antimicrobiano e adsorção (SASHIWA; AIBA, 2004; DUTTA *et al.*, 2009; MOURYA; INAMDAR; TIWARI, 2010; DASH *et al.*, 2011; LECETA *et al.*, 2013; SHUKLA *et al.*, 2013). É um heteropolissacarídeo obtido de desacetilação da quitina presente no exoesqueleto de crustáceos e insetos, desse modo um polissacarídeo de origem natural e segundo mais abundante em celulose (ANUSH; VISHALAKSHI, 2019). A estrutura da quitosana constituída de um biopolímero de unidades de glucosamina e N-acetilglucosamina ligadas por β -1,4 ligações glicosídicas, conforme apresentado na Figura 6 (MATEI *et al.*, 2019).

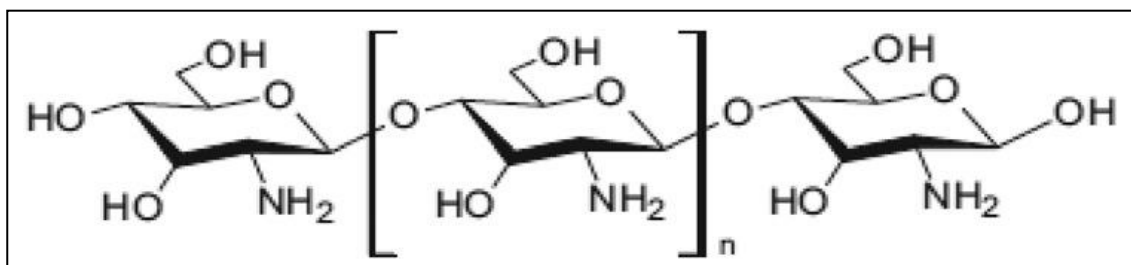


Figura 6 – Estrutura do biopolímero quitosana.

Fonte: Matei *et al.* (2019).

Os sítios ativos da quitosana são constituídos por grupos amino e hidroxilas que são responsáveis pela remoção metais pesados em meio aquoso (HUANG *et al.*, 2009; KUMAR, 2000; THINH *et al.*, 2013; WU; TSENG; JUANG, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo e Síntese dos Materiais Adsorventes

O preparo e síntese dos adsorventes foram feitas de modo a otimizar a capacidade adsorptiva desses materiais através da modificação superficial, sendo a farinha da casca de banana submetida a tratamentos físicos e químicos e as nanopartículas magnéticas sintetizadas e encapsuladas pelo polissacarídeo quitosana.

4.1.1 *Farinha da Casca de Banana*

O preparo das cascas de banana nanica *Mussa spp* foram realizados de acordo com a metodologia de Cruz (2009). Foram secas ao sol por 72 horas, cortadas em pedaços de aproximadamente 5 cm de comprimento e lavadas com água deionizada Milli-Q (Figura 7a). Posteriormente, o material foi transferido a uma estufa com circulação de ar para simples secagem, entre 50 e 60°C por 24 horas para evitar a degradação do material orgânico em altas temperaturas. O material seco obtido foi triturado em liquidificador industrial portátil e peneirado com granulometria entre 15 e 100 mesh. Desse modo, foi possível obter um material semelhante a uma farinha, com maior superfície de contato (Figura 7b). A casaca de banana submetida ao processo anterior foi dispersa em solução de ácido clorídrico PA 37% a 0,050 mol L⁻¹ (HCl) (Dinâmica) e mantido o sistema em repouso por 10 minutos em temperatura ambiente. Logo, o material foi lavado abundantemente com água deionizada até a obtenção do pH com valor de 7 (Figuras 7c e 7d), filtrado e seco novamente por 72 horas entre 50 e 60°C na mesma estufa. O material obtido neste processo foi denominado farinha de casca da banana (FCB).

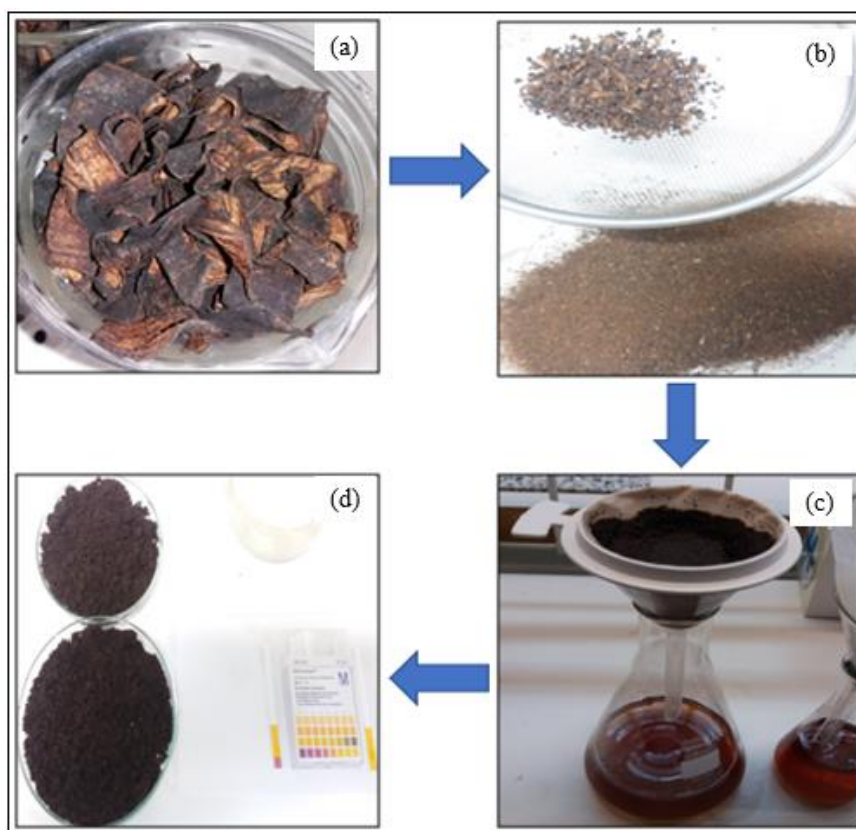


Figura 7 – Esquema simplificado do preparo da casca de banana. (a) Casca de banana seca e cordadas; (b) Casca de banana moída e peneirada; (c) Lavagem com água deionizada após tratamento com ácido; (d) Casca de banana com pH neutro após tratamento ácido e seca na estufa.

4.1.2 *Nanopartículas Magnéticas*

As magnetitas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação de acordo com a metodologia de Gupta (2005) e Magdalena (2018). Desse modo, preparados 300 mL de uma solução $0,030 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto férrico hexahidratado PA 97% ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Dinâmica) (Figura 8a), e $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto ferroso tetra-hidratado PA 98% ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich) na proporção 2:1, respectivamente. Essa proporção, além atender a estequiometria de reação dos reagentes, também atende a formação cristalina da magnetita, bem como sua propriedade ferrimagnética. Posteriormente, foi adicionado (aproximadamente 5 mL) de hidróxido de amônio PA 25% (NH_4OH) (Synth) até atingir o pH com valor próximo a 9,5 para a precipitação das nanopartículas. A reação foi mantida sob agitação e com borbulhamento de gás nitrogênio, pelo período de uma hora (Figura 8b). Em seguida, com auxílio de um imã externo, foi realizada a separação das nanopartículas magnéticas, desprezado o sobrenadante e lavado as nanopartículas com água Milli-Q até a obtenção do pH com valor de 7 da solução.

Para recobrir as nanopartículas magnéticas com a quitosana, foi utilizado a metodologia de Yamaura e colaboradores (2007). Sendo assim, foi solubilizado 1,00 g de quitosana de baixo peso molecular, 75 – 85% desacetilada, (Sigma-Aldrich) em 400 mL de solução aquosa a 2% de ácido acético PA 99,8% (Dinâmica) sob agitação até a obtenção uma solução gelatinosa. A esta solução, foram inseridas as nanopartículas produzidas e o sistema mantido em agitação por mais uma hora. Após esse período, foi realizada a separação das nanopartículas magnéticas com auxílio de um imã externo e removidos 200 mL da solução sobrenadante (Figura 8c). Posteriormente, a este sistema foi adicionado 50 mL de uma solução de hidróxido de sódio PA 100% (NaOH) (Synth) de concentração $2,000 \text{ mol L}^{-1}$, gota a gota, com auxílio de uma bureta por aproximadamente 40 minutos para a encapsulação da magnetita pela quitosana. Finalmente, com auxílio de um imã externo, foi realizada a separação das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com quitosana (NPM), desprezado o sobrenadante e lavado as NPM com água deionizada até obtenção de pH com valor 7,0. Após todo processo de síntese, as NPM foram encaminhadas à estufa com circulação de ar por 24 horas e 60°C para secagem. Por fim, macerada com auxílio de um almofariz até a aparência de pó (Figura 8d).

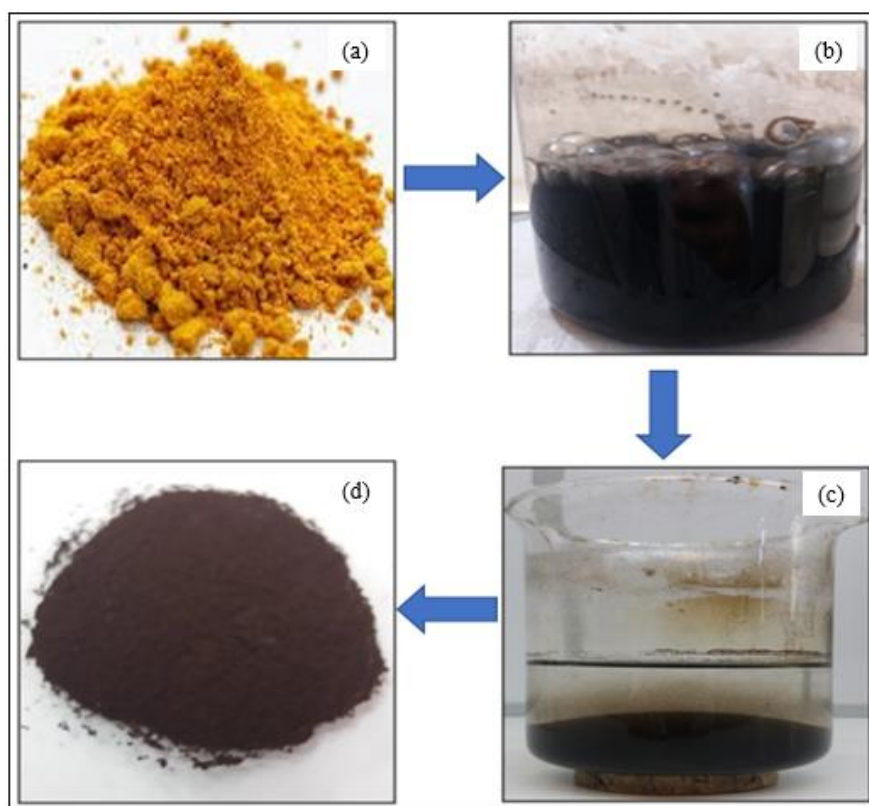


Figura 8 - Esquema simplificado da síntese das nanopartículas. (a) Cloreto de ferro II e III sólido; (b) Precipitação das magnetitas na presença de N_2 ; (c) Separação magnetita com ímã externo; (d) magnetita em pó.

4.2 Caracterizações dos Materiais Adsorventes

Os adsorventes FCB e NPM foram submetidos ao estudo de caracterização empregando as seguintes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas no microscópio FE-SEM, JEOL 7500F, feixe de 10 kV e magnificação de 500 a 5000 vezes; Energia Dispersiva de Raios X (EDX-MEV) com energia de excitação de 10 kV; Espectroscopia na região do infravermelho com método de refletância total atenuada (FT-IR ATR Vertex 70 – Bruker), com faixa de varredura entre 4000 e 400 cm^{-1} (32 scans e resolução de 4 cm^{-1}) com cristal de diamante como suporte.

Antes de todas as técnicas de caracterização, o adsorvente FCB foi submetido ao processo de desidratação utilizando uma estufa com circulação de ar por 24 horas a 60° C. Para as análises de MEV e EDX, a FCB foi fixada em fita de carbono no *stub* e metalizada com banho de ouro durante 150 segundos no *Sputtering* por se tratar de um material não condutor. Já as NPM foram transferidas para uma solução de álcool isopropílico e mantidas por 10 minutos em banho de ultrassom para obtenção de uma dispersão ideal, em seguida, com auxílio de uma micropipeta, foi disperso uma gota sobre o *stub* e aguardada a evaporação do solvente. Para a aquisição dos dados do FT-IR as amostras desidratadas foram colocadas sobre o cristal do ATR e analisadas. As análises pelas técnicas de MEV, EDX e FT-IR foram realizadas com amostras da FCB *in natura* e após tratamento químico e no nanoadsorvente realizada nas amostras de magnetita pré e pós encapsulamento pela quitosana e ainda após as adsorções em ambos adsorventes.

4.3 Preparo da Solução Simuladora (solução de metais)

Uma solução simuladora (SS) multi-elementar foi preparada de forma a simular um efluente ideal, de modo que esta solução contendo concentrações de íons metálicos foi submetida aos estudos adsorptivos para remoção de forma simultânea desses metais. Sendo assim, utilizando padrões de referência monoelementares de concentração de 100 mg L^{-1} (SpecSol Certificate) esta solução foi preparada contendo os seguintes metais: Cobre (Cu), Alumínio (Al), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Bário (Ba), Chumbo (Pb), Manganês (Mn) e Zinco (Zn), conforme ilustrado na Figura 9.



Figura 9 – Soluções monoelementares.

Na SS as concentrações dos metais foram preparadas com 50% maior que os níveis preconizado pelo CONAMA (Res. 357, 2005) para corpos receptores classe II (CONAMA, 2005; 2011), pois os corpos receptores de esgoto tratado no Brasil são em sua maioria pertencentes a essa classe. A única exceção foi a concentração de Pb com valor 500% que os níveis preconizados pelo CONAMA, devido ao limite de detecção e quantificação do equipamento de análise. Estas concentrações estão discriminadas na Tabela 4. A SS foi armazenada em um frasco de 2 litros de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), acidificado com ácido nítrico (valor do pH < 2) e acondicionado a 4°C até o momento da análise.

Tabela 4 - Concentração de metais pela legislação e na solução simuladora.

Metal	Al	Ba	Pb**	Cu	Cr	Fe	Mn	Zn
CONAMA ^a	0,100	0,700	0,010	0,009	0,050	0,300	0,100	0,180
SS*	0,150	1,050	0,060	0,013	0,075	0,450	0,150	0,270

a – Concentração metálica em mg L⁻¹; *Solução Simuladora; ** Chumbo 500% no SS.

4.4 Estudos de Adsorção na Solução de Metais (SS)

Os estudos de adsorção foram realizados em sistemas de bateladas com volumes reacionais fixos de 0,025 L. As massas dos adsorventes em todas as bateladas, de acordo com a metodologia de Cruz (2009), foram de 0,100 g para FCB e NPM, exceto no estudo de variação das massas dos adsorventes. O sistema permaneceu sob agitação contínua durante todo processo, média de 300 rpm, sendo a FCB em agitador magnético (Figura 10a) e a NPM em agitador mecânico (Figura 10b). Posteriormente, os adsorventes FCB e NPM foram

separados do sobrenadante com o auxílio de filtro de papel quantitativo faixa preta em funil de vidro (Figura 10c) e um ímã externo (Figura 10d), respectivamente. Na Figura 10 são apresentados os processos de agitação e o método de separação dos adsorventes estudados em todas as etapas de adsorção.

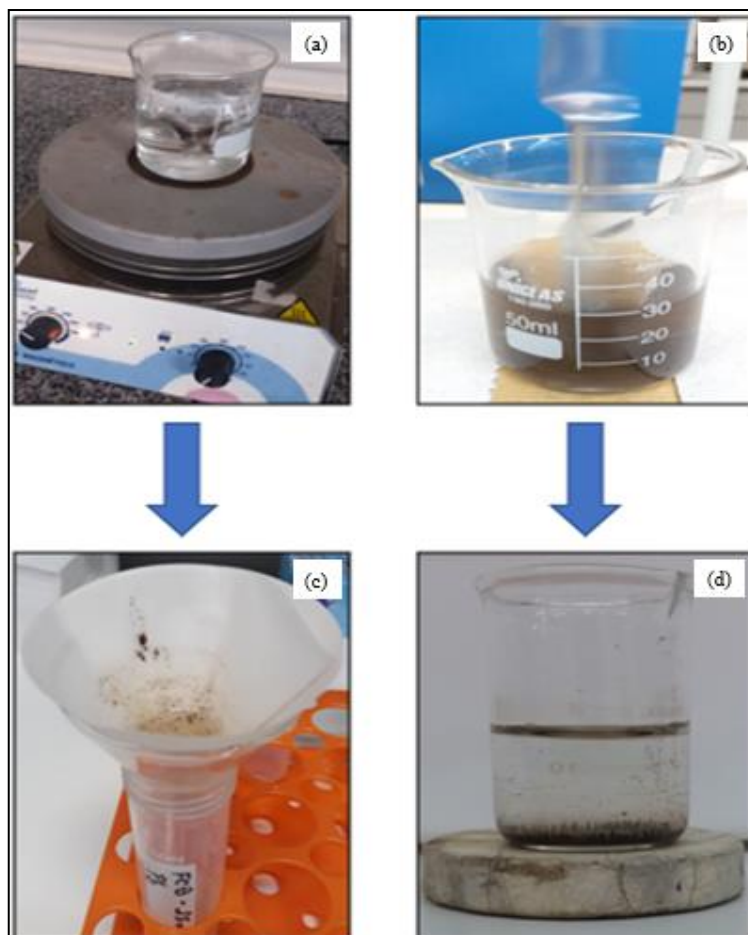


Figura 10 – Processos de agitação e separação dos adsorventes FCB e NPM. (a) Agitação magnética FCB; (b) Agitação mecânica NPM; (c) Separação FCB com filtro quantitativo de papel; (d) Separação da NPM com aplicação de campo magnético externo;

Para avaliar a capacidade adsorptiva da FCB e NPM foram realizados estudos adsorptivos utilizando a SS através da variação do valor do pH, variação da concentração dos adsorventes e a interpretação da cinética das adsorções, bem como o tempo de contato para atingir o equilíbrio adsorptivo.

Posteriormente, com os melhores parâmetros do processo adsorptivo da SS, a adsorção foi feita em amostras de Esgoto Real. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O percentual de remoção (%) foi determinado pela equação 1:

$$(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot (100) \quad (1)$$

onde C_o e C_e são, respectivamente, às concentrações inicial e final dos metais na solução em mg L^{-1} . Já a capacidade adsorptiva no equilíbrio (q_e) foi determinada pela equação (2).

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (2)$$

sendo m igual a massa de adsorvente (g) e V igual ao volume da solução (L) (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014).

4.4.1 Estudo da Influência da Variação do valor do pH

O estudo da variação do valor do pH foi realizado para determinar o potencial hidrogeniônico da solução em que ocorre a máxima adsorção de metais pela FCB e NPM. Para esse estudo, inicialmente, utilizou-se a SS e ajustado os pHs nos valores entre 2 e 8 com o auxílio do pHmetro portátil digital (ORION) e NaOH nas concentrações de 0,010; 0,100 e 1,000 molar, visto que o valor do pH da solução já se encontrava menor que 2. Para este estudo foi fixado 1 (uma) hora como tempo de contato e temperatura ambiente 26°C (± 2), pois segundo estudos anteriores os processos de adsorção são rápidos, menores que 30 minutos e a temperatura foi selecionada a fim de minimizar custos energéticos (MELO, 2012; NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014).

4.4.2 Estudo da Variação da Massa dos Adsorventes

O estudo da variação da massa dos adsorventes foi realizado para determinar qual a massa de FCB e NPM apresentam maior capacidade de adsorção de íons metálicos na solução como função de uma concentração fixa. Utilizou-se a SS, inicialmente, e ajustado os valores dos pHs em 6, um dos melhores parâmetros obtidos na etapa anterior para todos metais presentes na solução. Para este estudo foi fixado 1 (uma) hora como tempo de contato, temperatura ambiente 26°C (± 2) as massas dos adsorventes foram 25, 50, 100, 200 e 400 mg.

4.4.3 Estudos Cinéticos das Adsorções

Os estudos cinéticos das adsorções foram empregados com a finalidade de determinar parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, taxa de adsorção inicial e tipo de interação adsorvente e adsorvato. E ainda, através da isoterma de adsorção, estabelecer o tempo de contato para determinar a máxima adsorção possível pelos

adsorventes FCB e NPM. Para este estudo os tempos de contato entre os adsorventes e a SS foram de 10, 20, 40 e 60 minutos. No entanto, para compreender e determinar esses parâmetros são necessárias as aplicações de modelos cinéticos por meio das equações de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999). A equação (3) de pseudo-primeira ordem está relacionada a taxa de adsorção para este modelo cinético (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Onde K_1 é a constante de velocidade (min^{-1}), q_e quantidade de metal adsorvido por quantidade de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e q_t é a quantidade de metal adsorvido por quantidade de adsorvente no tempo t . Logo, a forma não linear proposta pelo modelo cinético por de ser representada pela equação (4) (LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{k_1 t}) \quad (4)$$

De tal forma que após a linearização da equação (4) é obtido um gráfico $\ln(q_t)$ em função de t por meio da equação (5), onde o parâmetro K_1 é o coeficiente angular da reta (LAGERGREN, 1898).

$$\ln(q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (5)$$

Já a taxa de adsorção do modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser representada pela equação (6) (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Em que K_2 é a constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). A forma não linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representada pela equação (7) (HO; MCKAY, 1999).

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (7)$$

Do mesmo modo, a equação (8) representa o modelo matemático da linearização da equação (7). Os valores de K_2 e q_e podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva, respectivamente, apresentada no gráfico (t/q_t) como função de t (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

4.5 Coleta do Esgoto Sanitário Tratado

A coleta e preparação das amostras de esgoto tratado foram feitas de acordo com as normas internacionais descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005). Desse modo, as amostras de esgoto sanitário tratado foram coletadas da Estação de Tratamento de Esgoto de Bauru (ETE-Candeia). Na Figura 11(a) é ilustrada a estação de tratamento (ETE-Candeia) localizada nas coordenadas geográficas 22° 16' 02.0" S, 49° 05' 13.0" W e na Figura 11 (b) é ilustrado o ponto de coleta do esgoto tratado.

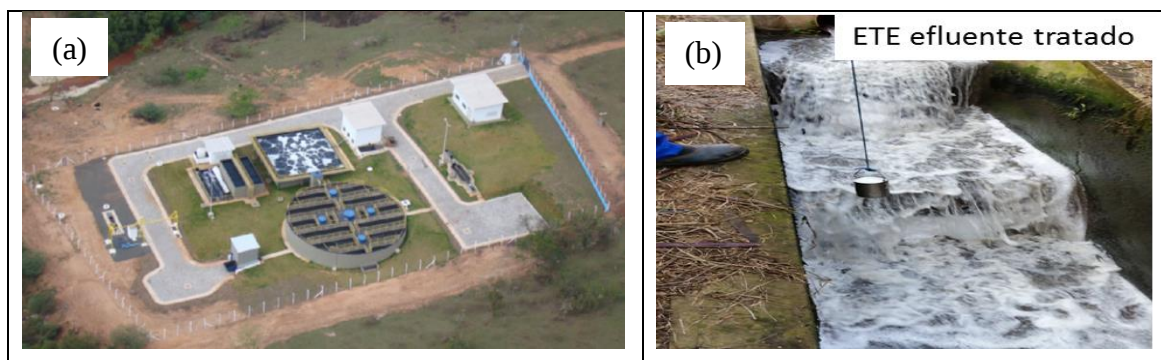


Figura 11 - Estação de tratamento de esgoto de Bauru. (a) vista aérea da ETE-Candeia e b) Ponto de coleta do esgoto sanitário tratado.

Fonte: DAE Bauru (2017).

As amostras foram coletadas por técnicos especialistas do DAE (Departamento de Água e Esgoto de Bauru) e fornecidas ao nosso grupo para análise. Na coleta foi utilizado um coletor de aço inox, utilizado na rotina pelo DAE. O coletor, previamente limpo, foi mergulhado no corpo d'água e enxaguado com a própria amostra antes da coleta definitiva. Após coletadas, 2 L das amostras foram transferidos para frascos de PEAD e devidamente identificados. Imediatamente após a coleta as amostras foram encaminhadas ao laboratório onde foram acidificadas até pH com valor menor que 2 com a adição de ácido nítrico PA 65% (HNO₃) (Synth) (2 mL) e permaneceram refrigeradas a 4 °C até o momento da digestão e/ou adsorção. A coleta de cada amostra foi realizada semanalmente pelo período de 26/03/2018 à 25/02/2019. Foi obtido um total de 41 amostras, denominadas como esgoto real (ER).

4.6 Quantificação de Metais nas Amostras

4.6.1 Digestão das Amostras de Esgoto Tratado

Para a obtenção da concentração dos metais totais, a digestão das amostras de ER (Figura 12a) foi realizada em um forno digestor por meio de micro-ondas (ETHOS EASY), ilustrado na Figura 12c, conforme normas internacionais descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

A princípio, foi realizada a limpeza dos frascos do sistema digestor, Figura 12b, os quais foram lavados com água Milli-Q, secos, adicionado 10 mL de uma solução de ácido nítrico a 50% (v/v) e encaminhados ao forno digestor para realização do método de limpeza descrito na Tabela 5.

Tabela 5 – Método de limpeza dos frascos de digestão.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
15	25 – 180 ^a
10	180 -180
10	180 – 25 ^b

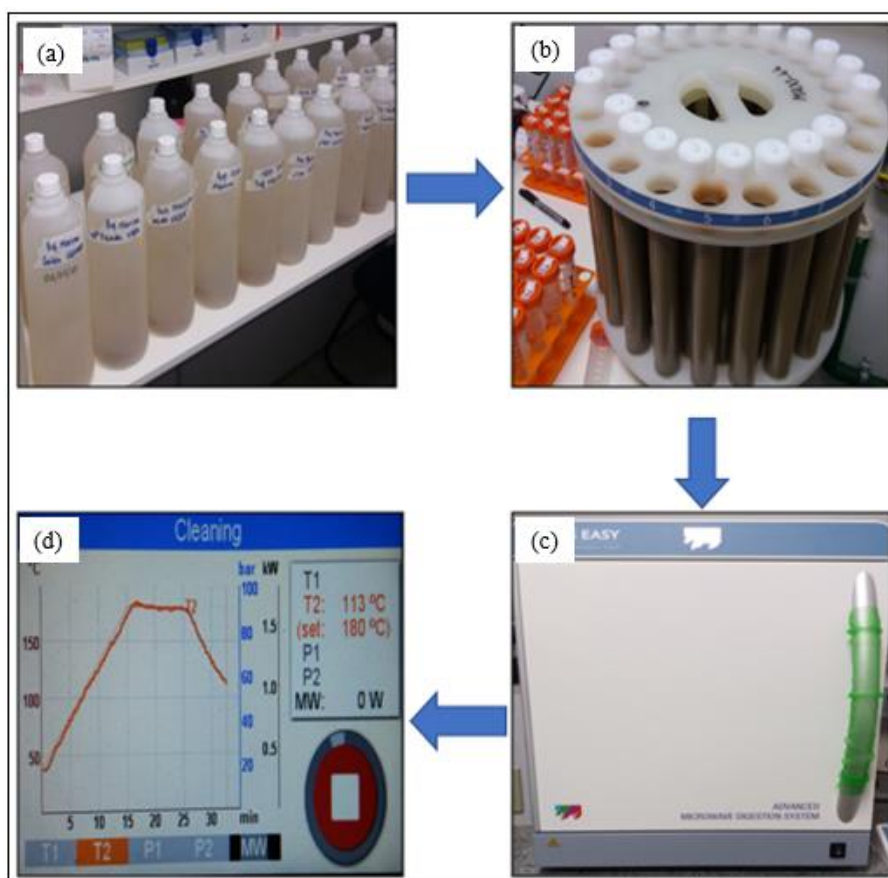
a - A partir da temperatura ambiente; b – Resfriamento; desvio ± 4 °C.

Após a limpeza dos frascos foram transferidos 45 mL de amostra de ER juntamente com 5 mL de HNO₃ concentrado para a digestão (PANCRAS *et al*, 2015; USEPA, 2007). O método de digestão foi realizado em triplicata, até a conclusão da programação previamente estabelecida conforme ilustra a Tabela 6. Na Figura 12d é apresentado o painel de controle do digestor durante o processo de digestão. As amostras que apresentaram particulados foram filtradas (PANCRAS *et al*, 2015; USEPA, 2007). Três amostras de água Milli-Q (amostras branco) foram submetidas aos mesmos procedimentos das amostras de ER. A SS não passou pelo processo de digestão. A Figura 12 mostra de forma simplificada as etapas adotadas no processo de digestão das amostras do ER.

Tabela 6 – Método de digestão das amostras de ER.

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
10	25 – 160 ^a
10	160 -170
30	170 -170
20	170 – 25 ^b

a - A partir da temperatura ambiente; b – Resfriamento; desvio ± 4 °C.

**Figura 12** - Esquema simplificado da digestão do esgoto sanitário tratado.

(a) Amostras de esgoto tratado; (b) Tubos e carrossel do digestor;

(c) Digestor; (d) Set point do digestor.

4.6.2 Quantificação dos Metais por ICP-OES

A quantificação dos metais foi feita através da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e as concentrações dos diferentes metais foram determinadas individualmente através das curvas de sensibilidade pré-determinadas para cada metal analisado (KLOCKENKÄMPER *et al*, 1995). Foi avaliada a sazonalidade das concentrações encontradas nas amostras ER e também comparadas com a

legislação que estabelecem os limites de concentrações de metais ionizados na água doce, o CONAMA (Res. 357, 2005) para corpos receptores classe II (CONAMA, 2005; 2011), apresentados pela Tabela 2 para os metais investigados. Além disso, a quantificação de metais foi realizada nas amostras de SS e ER antes e após as adsorções pelos adsorventes.

4.6.3 *Confeção da Curva Analítica*

A curva analítica foi confeccionada utilizando os padrões de referência monoelementares na concentração 100 mg L⁻¹ (SpecSol). A Tabela 7 apresenta as concentrações de cada metal nas 5 soluções (MIX) (multi-elementares) com volumes finais de 100 mL e acidez de 3% (HNO₃ e pH<2). Cada MIX foi armazenado em 2 tubos de polipropileno (Falcon) de 50 mL para posterior análise por ICP-OES e confecção da curva analítica, conforme apresentado na Figura 13. Duas amostras de água Milli-Q também foram preparadas no mesmo volume e acidez (amostra branco).

Tabela 7 – Concentrações de metais das curvas analíticas.

Metal^a	Mix 1	Mix 2	Mix 3	Mix 4	Mix 5
Al	0,010	0,100	1,000	2,000	3,000
Ba	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000
Pb	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000
Cu	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000
Cr	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000
Fe	0,010	0,100	1,000	1,500	2,000
Mn	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000
Zn	0,001	0,005	0,010	0,100	1,000

a – Concentração metálica em mg L⁻¹

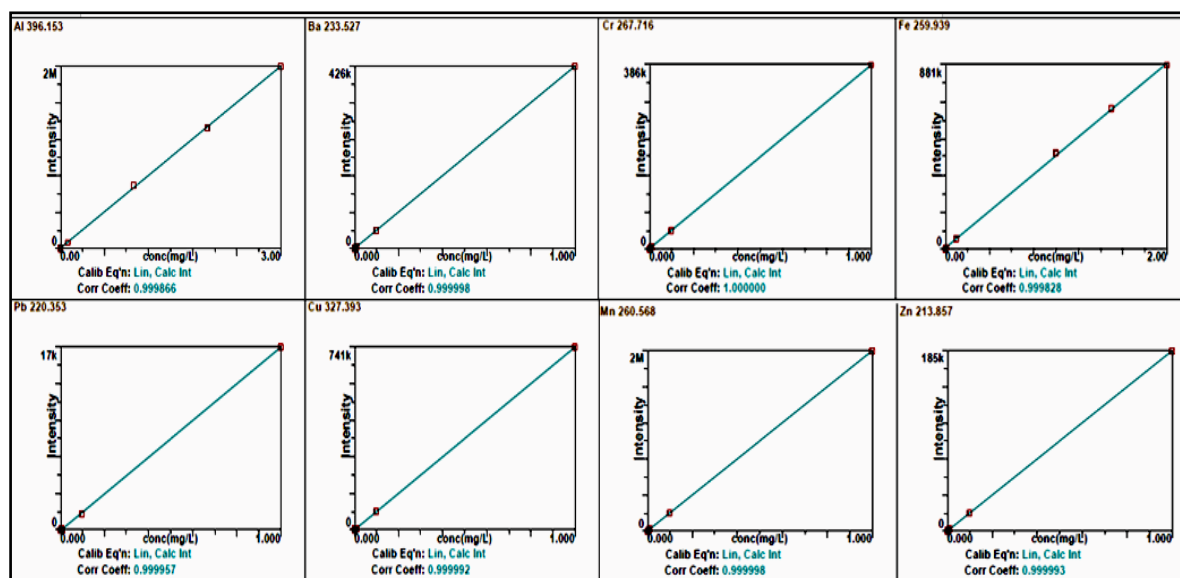


Figura 13 – Curvas analíticas no ICP-OES.

A partir das curvas analíticas foram determinados os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) (Tabela 8), através da leitura de 10 (dez) vezes da amostra branco pelo ICP-OES.

4.6.4 Validação do Método de Análise

A validação do método de análise foi realizada utilizando uma amostra certificada internacional® com as seguintes descrições: *ENVIRONMENTAL MATRIX REFERENCE MATERIAL – A trace elements fortified sample for use as a calibration standart – TMDA 62.2, lot 0618* da marca *Environment and Climate Change Canadá Proficiency Testing Studies (A2LA-Accredited)*, detalhada no Anexo A. O preparo da amostra de referência foi feito da mesma forma que a amostra de ER, nesse sentido foram adicionados 45 mL da referência juntamente com 5 mL de ácido nítrico concentrado totalizando 50 mL de volume final. Foram preparadas 4 (quatro) amostras de referencia R1, R2, R3 e R4, visto que as duas últimas passaram pelo processo de digestão (conforme Tabela 6) para avaliar possíveis alterações na aplicação do método de digestão em altas temperaturas. Os resultados estão discriminados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da validação do método analítico

Metal*	LD	LQ	Valores Certificados na amostra de Referência	Valores obtidos na amostra de Referência (sem digestão¹)	Valores obtidos na amostra de Referência (com digestão²)
Al	0,0003	0,0031	0,118	0,114	0,115
Ba	0,0001	0,0005	0,114	0,098	0,092
Pb	0,0040	0,0118	0,097	0,095	0,095
Cu	0,0001	0,0007	0,094	0,084	0,085
Cr	0,0005	0,0005	0,094	0,090	0,089
Fe	0,0003	0,0006	0,118	0,118	0,114
Mn	0,0001	0,0004	0,096	0,087	0,085
Zn	0,0002	0,0007	0,121	0,117	0,112

* Resultados em mg L⁻¹; 1 – Média dos resultados de R1 e R2; 2 – Média dos resultados de R3 e R4.

4.7 Adsorção das Amostras de Esgoto Sanitário tratado

Parte das amostras cujos níveis de metais ultrapassaram o limite permitido foram submetidas ao processo de adsorção, com o objetivo de enquadrar os níveis dos metais à legislação, utilizando os melhores parâmetros obtidos nos estudos de adsorção pela FCB e pelas NPM na SS, tais como: pH, massa adsorvente e tempo de contato, conforme o item 4.4, e posteriormente analisadas por ICP-OES para verificar a capacidade de remoção dos metais pelos adsorventes nessas condições. Para ajustar a precisão, foram realizadas as correções das diluições das amostras de ER e das amostras de validação do método analítico (R1, R2, R3 e R4) multiplicando os resultados das concentrações dos metais obtidas pelo ICP-OES por 1,11 por conta da diluição causada pela adição de 5 mL de ácido nítrico em 45 mL das amostras de acordo com a descrição no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo e Síntese dos Adsorventes

O tratamento empregado aos adsorventes vem sendo utilizado com grande frequência e sucesso, pois tais processos específicos promovem a modificação do adsorvente que, por sua vez, aumenta a capacidade adsorptiva desses materiais (MELO *et al.*, 2016).

5.1.1 *Preparo e Caracterização da Farinha da Casca de Banana*

Por meio do tratamento físico (moagem e secagem) e químico (tratamento ácido) aplicado à FCB, busca-se alterar a estrutura lignocelulósica dessa biomassa e tornar as hidroxilas (OH^-) da molécula de celulose mais disponíveis para adsorção através da remoção de estruturas como lignina e hemicelulose e atribuir mais porosidade, promover a quebra das ligações moleculares de cadeia longa, bem como o aumento da área superficial (CANILHA *et al.*, 2010; NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Estas alterações podem ser evidenciadas na caracterização do bioadsorvente FCB pelas imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).

As imagens obtidas por MEV da FCB antes e após o tratamento ácido, bem como após o processo adsorptivo na SS estão representadas pela Figura 14. Após a moagem e secagem e antes do tratamento ácido (Figura 14a) este material bioadsorvente apresenta superfícies lisas e com o aspecto pouco poroso. Após o tratamento ácido houve a modificação de sua morfologia superficial, (Figura 14b) provocando a formação de uma superfície mais rugosa com aspecto ainda mais poroso, podendo, desse modo, aumentar a capacidade de adsorção desse material (THIRUMAVALAVAN, 2011).

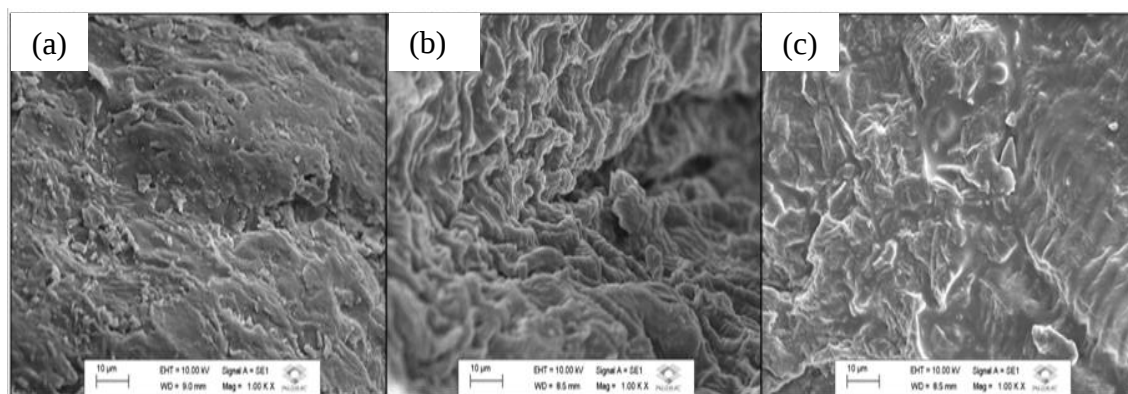


Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura da FCB. (a) antes do tratamento ácido; (b) Após o tratamento ácido; (c) após o processo adsortivo.

Este resultado era esperado, pois o pré tratamento da FCB com solução ácida promove a ruptura de estruturas cristalinas como lignina, holocelulose e celulose da biomassa (CHEN *et al.*, 2011), além de atribuir elevada reatividade às fibras devido a polarização (MARTÍN *et al.*, 2007), promovendo também a abertura de novos sítios ativos. Durante a fase de fruta, os inúmeros sítios de adsorção da casca da banana estão preenchidos por íons metálicos nativos do desenvolvimento natural da planta no meio ambiente, nesse sentido, o tratamento ácido promove a dessorção desses metais, bem como a liberação dos sítios ocupados, atribuindo maior eficiência da adsorção de íons metálicos em solução aquosa. A lavagem abundante com água deionizada diminui a interferência eletrostática de compostos iônicos solúveis em água que possam intervir nas análises (SOUZA, 2009). Após a adsorção (Figura 14c) é possível sugerir que houve um preenchimento das superfícies que antes eram mais rugosas, possivelmente devido a adsorção dos íons metálicos. Os dados obtidos na análise de composição EDX apresentados na Figura 15 corroboram com estas afirmações em relação ao bioadsorvente FCB.

Na Figura 15a, são apresentados os espectros de EDX dos componentes presentes na amostra de FCB *in natura*, onde é possível observar diversos elementos como carbono (C), oxigênio (O), potássio (K) e o ouro (Au), este último proveniente da metalização da amostra, necessária para análise por MEV. Ao passo que a FCB foi submetida ao processo de tratamento ácido (Figura 15b) ocorre o desaparecimento dos elementos K, confirmando a eficiência do pré-tratamento ácido na remoção de metais pré-existent na FCB, todavia, preservando os elementos C e O que evidencia a estrutura do bioadsorvente FCB que, por sua vez, se trata de um material lignocelulósico. Por fim, no espectro de EDX da FCB após a adsorção (Figura 15c) é possível observar a presença dos íons Al e Pb, possivelmente, proveniente do processo adsortivo, podendo sugerir que este bioadsorvente é eficaz para

remoção de metais em solução aquosa. Os outros metais presentes na solução não foram observados possivelmente pela limitação e baixa sensibilidade do equipamento em análise de metais traços (MEV/EDX, 2017).

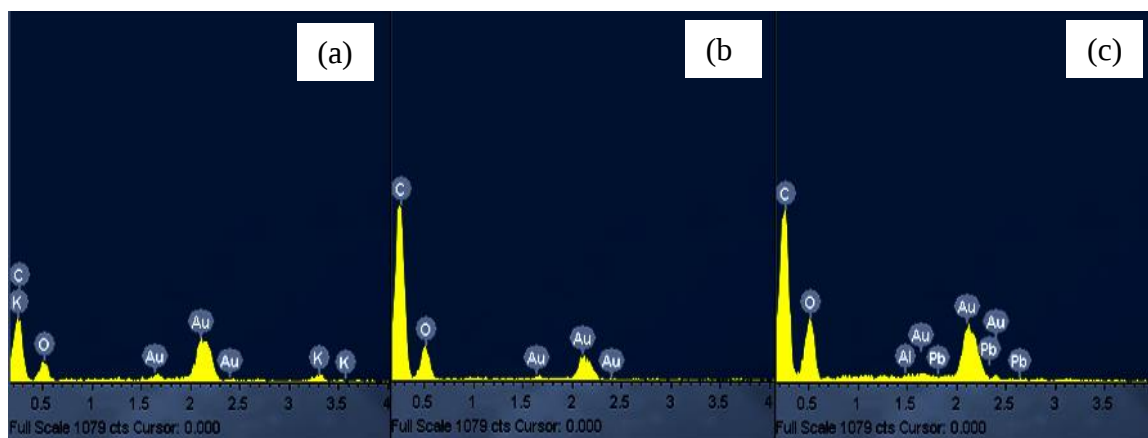


Figura 15 - Análise de energia dispersiva de Raios X da FCB. (a) antes do tratamento ácido; (b) Após o tratamento ácido; (c) após o processo adsorptivo.

Os espectros de FT-IR podem ser usados para identificar e explicar os grupos funcionais que se ligam aos íons metálicos por coordenação e/ou eletrostática (THIRUMAVALAVAN, 2011). Na Figura 16 são apresentados os espectros de FT-IR das amostras do bioadsorvente FCB *in natura* (FCB IN), após o tratamento ácido (FCB AC) e posterior à adsorção (FCB AD) na SS que, por sua vez, indicam a presença de muitos grupos orgânicos possivelmente responsáveis pelas propriedades adsorptivas desse material como: celulose, ácidos orgânicos, ésteres e proteínas (MEMON *et al.*, 2008). As bandas presentes na amostra FCB IN em 3293, 2925, 1607, 1320, 1027 e 898 cm^{-1} estão diretamente relacionadas aos grupos orgânicos dos materiais lignocelulósicos (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014).

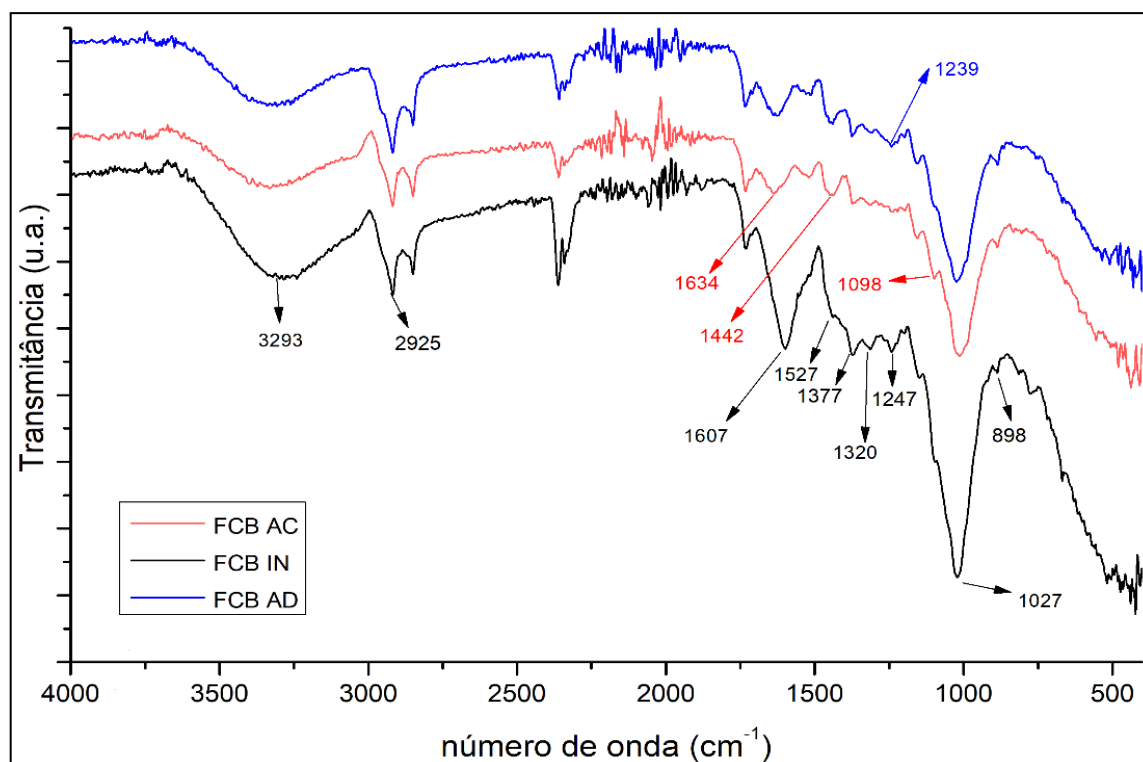


Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da FCB. *In natura* (FCB IN), tratada com ácido (FCB AC) e após adsorção (FCB AD).

A banda intensa em 3293 cm^{-1} atribui-se ao estiramento vibracional axial dos grupos -OH e -NH, enquanto, a banda 1027 cm^{-1} atribui-se à vibração dos grupos C-O e C-N e estiramento dos grupos C-H os quais fazem parte da estrutura de materiais lignocelulósicos, tais como celulose, lignina e hemicelulose (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). As bandas espectrais 1607 , 1527 e 1320 cm^{-1} correspondem aos estiramentos vibracionais do grupo C-O do anel aromático que constitui a lignina. Do mesmo modo, os espectros com intensidade 1377 e 1247 cm^{-1} correspondem ao estiramento dos grupos C-H e C-O, respectivamente, pertencentes ao grupo funcional acetil presentes nas hemiceluloses. Assim como nas caracterizações de MEV e EDX, após o tratamento ácido, houve uma modificação importante na estrutura do bioadsorvente FCB, pois as bandas espectrais que evidenciam a presença dos grupos orgânicos lignina e hemicelulose entre 1027 à 1607 cm^{-1} foram atenuadas corroborando com a literatura (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014) sobre a degradação da lignina e hemicelulose pela ação da solução ácida utilizada no preparo do bioadsorvente. Em contrapartida, preservou as bandas 3293 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} que evidenciam a presença dos grupos funcionais -OH e -C-O-C, respectivamente, constituintes da celulose e ainda o pequeno espectro 898 cm^{-1} oriundo das ligações beta-glicosídicas presentes entre as unidade dos sacarídeos que constituem a celulose (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Logo após a adsorção dos metais houve atenuação na

intensidade da banda 1098 cm^{-1} , bem como o aumento da intensidade da banda 1239 cm^{-1} e ainda um pequeno deslocamento dos espectros 1442 cm^{-1} e 1634 cm^{-1} sugerindo a incorporação dos íons metálicos por adsorção e desse modo formando o complexo metal-adsorvente por meio dos grupos funcionais disponíveis na FCB (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Portanto, a presença desses grupos funcionais torna a FCB um bioadsorvente promissor para remoção de íons metálicos em solução aquosa (CRUZ, 2009; THIRUMAVALAVAN, 2011).

5.1.2 ***Síntese e Caracterização das Nanopartículas Magnéticas***

Após a síntese e secagem, as magnetitas apresentaram uma forte resposta magnética na presença de um campo magnético externo, atributo que favorece a separação das NPM da solução aquosa (Figuras 17b e 17c), que por sua vez, confirma a propriedade superparamagnética da magnetita (YAMAURA *et al.*, 2004). Além disso, a NPM apresentou ótima dispersão em solução aquosa (Figura 17a), atributo importante para remoção de metais em sua forma ionizada. Além disso, outra propriedade fundamental da NPM está relacionada à sua grande área superficial devido ao seu tamanho reduzido, evidenciado na Figura 18, o que possivelmente aumenta sua eficiência em adsorver íons de diferentes metais (MATEI *et al.*, 2019). A funcionalização com a quitosana potencializa a capacidade adsortiva da magnetita, pois agrega os grupos funcionais aminos e celulósicos responsáveis pela adsorção de metais (MATEI *et al.*, 2019; YAMAURA *et al.*, 2007). E ainda melhora a estabilidade coloidal importante para o processo adsortivo em solução aquosa (BOLISETTY; PEYDAYESH; MEZZENGA, 2019).

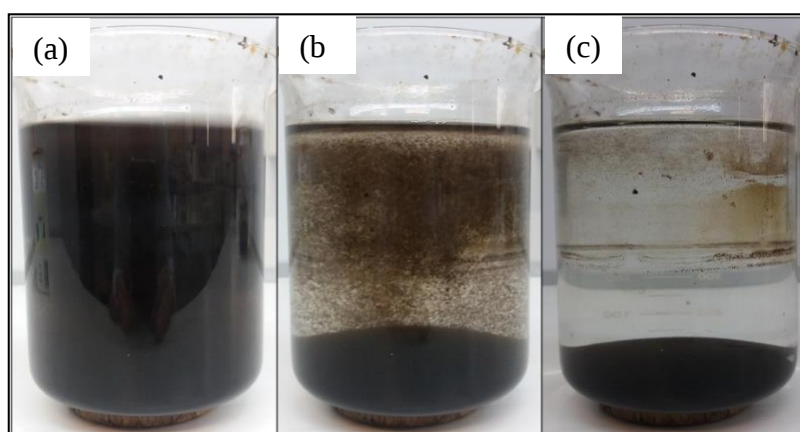


Figura 17 - Propriedades da nanopartícula magnética em solução aquosa. (a) NPM dispersa na solução; (b) Ação magnética do imã externo; (c) Sedimentação NPM pela ação do imã externo.

Na Figura 18a foi ilustrada a nanoestrutura da magnetita. Nessa amostra os grãos se apresentam dispersos evidenciando pouca interação entre as partículas nanoestruturadas obtidas através da MEV. De acordo com o apresentado na Figura 18b, após a funcionalização com a quitosana, evidenciou-se uma aglomeração das partículas dos nanoadsorventes que pode ser atribuída às forças de Van der Waals (MATEI *et al.*, 2019) devido a presença de grupos funcionais como a celulose presentes no polímero que, por sua vez, confere melhorias nas propriedades adsorptivas do nanoadsorvente para íons metálicos (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Na Figura 18c, após adsorção, foi mostrado que não houve uma modificação significativa na investigação microscópica das NPM, que se mantiveram aglomeradas, possivelmente, pela absorção de água proveniente da solução que proporcionou a interação entre as partículas devido a presença do grupo -OH, bem como grupos funcionais do polímeros que não foram preenchidos com metais durante o processo adsorptivo.

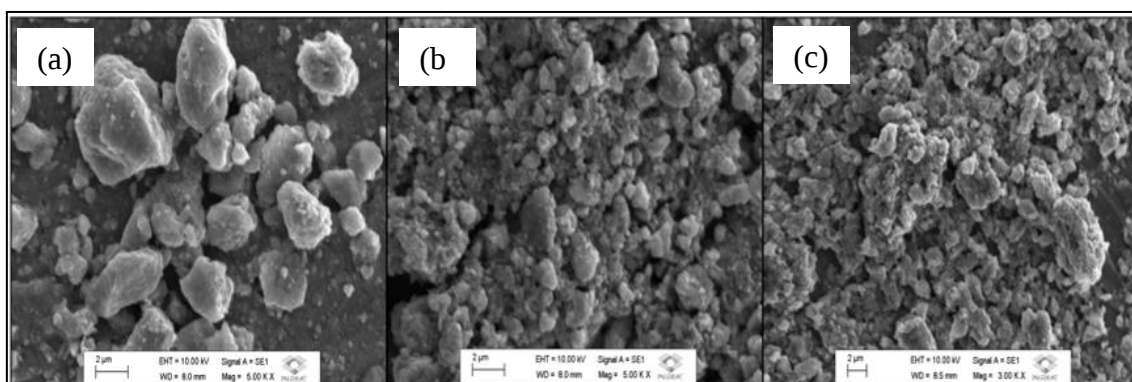


Figura 18 – Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do nanoadsorvente NPM. a) Magnetitas; b) Magnetitas funcionalizadas com quitosana (NPM); c) NPM após a adsorção.

Na Figura 19a, são apresentados os espectros de EDX dos componentes presentes na amostra de magnetita onde predomina o Fe e O base da estrutura molecular da magnetita (Fe-O e Fe-O-Fe). Conforme ilustrado na Figura 19b, não houve mudanças significativas após a funcionalização com a quitosana dos espectros de EDX, possivelmente, por se tratar de uma estrutura orgânica e de baixo peso molecular.

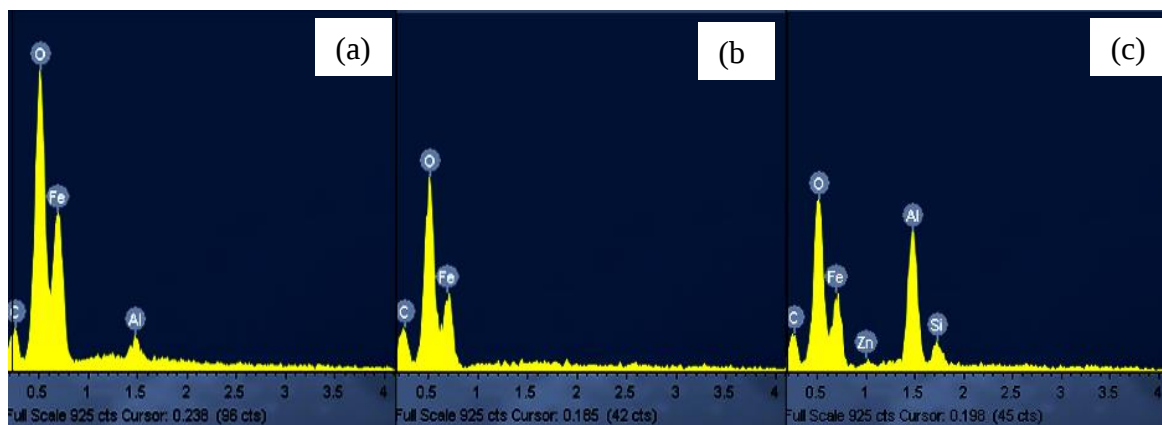


Figura 19 - Análise de energia dispersiva de Raios X da NPM. (a) Magnetita sem quitosana; (b) Magnetita com quitosana; (c) NPM após o processo adsorptivo

Já na Figura 19c foi possível observar o aparecimento dos metais Zn e Al possivelmente proveniente do processo adsorptivo, podendo sugerir que este nanoadsorvente é eficaz para remoção de metais em solução aquosa. Assim como no bioadsorvente FCB, outros metais presentes na solução não foram observados provavelmente pela limitação e baixa sensibilidade do equipamento em análise de metais traços (MEV/EDX, 2017).

No espectro de FT-IR do adsorvente NPM apresentado na Figura 20, é possível verificar no espectro da magnetita (MAG), a banda 3345 cm^{-1} que representa alongamento vibracional axial dos grupos -OH (MATEI *et al.*, 2019), sugerindo a absorção de água pela magnetita. Já a banda na região do 545 cm^{-1} presente na MAG e na magnetita funcionalizada com quitosana (NPM-FUN) pode ser atribuída às vibrações de estiramento de Fe-O e Fe-O-Fe da magnetita (YAMAURA; FUNGARO, 2013).

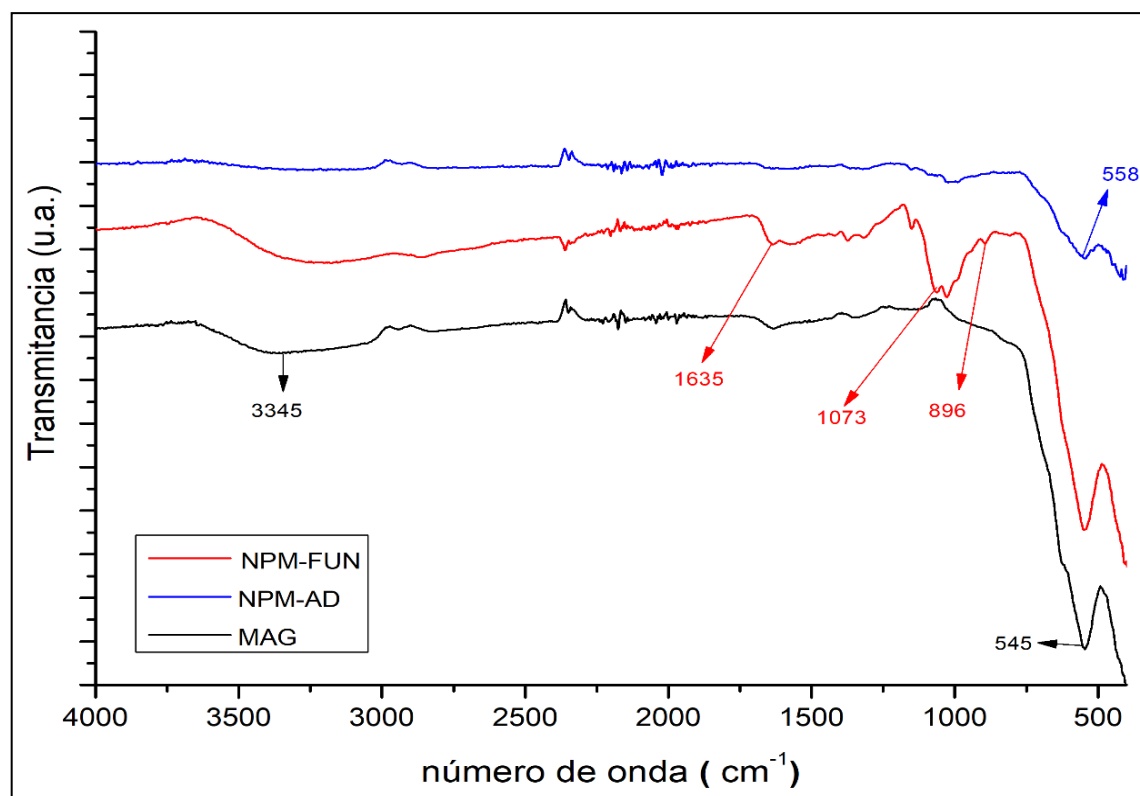


Figura 20 – Espectros na região do infravermelho do nanoadsorvente NPM. Não encapsulada pela quitosana (MAG), após encapsulamento (NPM-FUN) e após adsorção (NPM-AD).

Além disso, de acordo com o apresentado na Figura 20, o encapsulamento da magnetita pelo polímero quitosana atribuiu maior funcionalidade adsorptiva a este nanomaterial, pois foi possível observar na NPM o aumento da intensidade de bandas intrínsecas às estruturas moleculares presente no polímero quitosana que contribui no processo de remoção de metais por possuir diversos grupos funcionais. Nesse sentido, a banda 1635 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações -NH dos grupos amino, bem como as ligações C=O proveniente dos grupos amida residuais no polímero quitosana, como também a banda da região 1073 cm^{-1} que corresponde à estrutura do ciclo da glicose C-O-C um monômero da celulose (MATEI *et al.*, 2019). Já o pequeno espectro na região 896 cm^{-1} atribui-se às ligações beta-glicosídicas presentes entre as unidades dos sacarídeos que constituem a celulose (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Por fim, os espectros representados pelo nanoadsorvente após a adsorção dos metais (NPM-AD), apresentou uma atenuação significativa das intensidades dos espectros 1073 e 1635 cm^{-1} sugerindo a adsorção dos íons metálicos e formação do complexo metal-adsorvente por meio dos grupos funcionais disponíveis na quitosana. Somando-se a isso, o espectro 545 cm^{-1} intrínseco à magnetita foi atenuado e ainda sofreu um pequeno deslocamento de 13 cm^{-1} , essa alteração

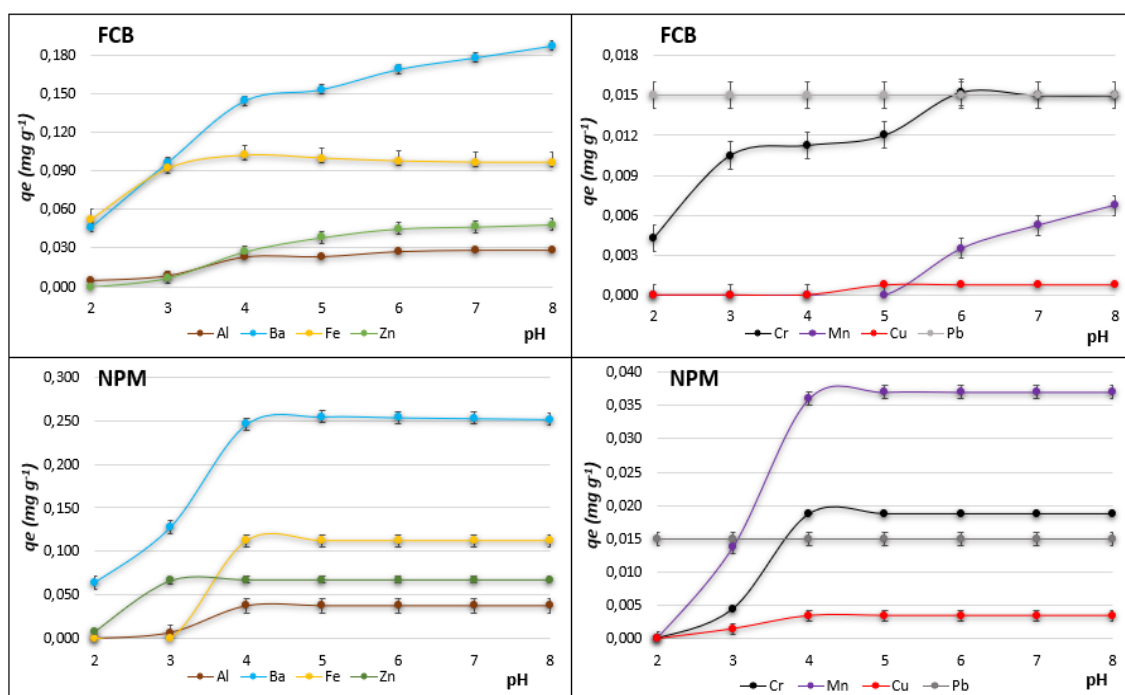
mostra que as ligações Fe-O e Fe-O-Fe da magnetita foram distorcidas após adsorção de metais.

Portanto, a capacidade adsorativa dos adsorventes FCB e NPM evidenciada pelas caracterizações corroboram com os estudos de adsorção por meio da variação do valor de pH, variação de massa dos adsorventes e tempo de contato.

5.2 Estudos de Adsorção na Solução Simuladora

5.2.1 Estudo da Influência Variação do pH no Processo Adsorativo

O valor do pH exerce importância fundamental no processo de adsorção dos íons metálicos, pois influencia diretamente nas interações entre o adsorvente e o adsorvato, conforme observado na Figura 21 (CRUZ, 2009; NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014). Os resultados evidenciam que em pHs com valores acima de 6 foi possível alcançar a máxima adsorção e eficiência na remoção simultânea dos íons metálicos presentes na SS pelos adsorventes FCB e NPM.



Parâmetros fixos: Volume 25 mL; Massa adsorventes 100 mg; Tempo de contato 60 minutos.

Figura 21 – Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM no equilíbrio (q_e) em função do pH.

Observa-se ainda que a capacidade de adsorção diminui com o decréscimo do valor do pH na solução. Este resultado sugere um fenômeno de competição pelo sítio ativo do adsorvente entre os íons metálicos e os prótons (H^+) presentes na solução, bem como a formação de possíveis complexos entre os metais, ânions e a água com cargas eletricamente

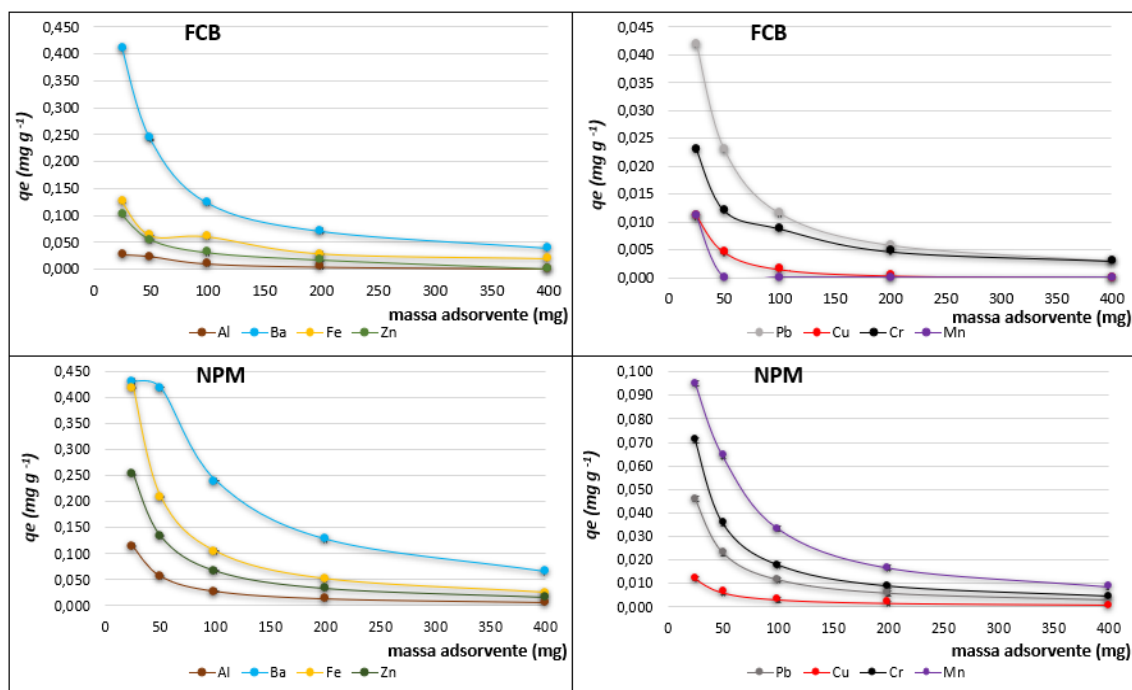
neutras, ou ainda a tendência das cargas superficiais do adsorvente estarem protonadas devido ao aumento do H^+ na solução (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TOLEDO, 2005). Já em pHs com valores superiores, a partir do pH valor 4, o sistema inicia o equilíbrio adsorativo para maioria dos íons metálicos em ambos adsorventes, com exceção apenas para os íons de Ba e Mn com o adsorvente FCB que tendem a aumentar ao passo que o valor do pH aumenta. Este fenômeno pode ser explicado pela possível formação de espécies hidroxí-complexos do tipo $[(Metal).(OH)]^+$ na solução favorecendo a adsorção em pH com valores superiores à superfície do adsorvente, que é constituído pelos grupos polares (hidroxilas, carboxilas, aminos, etc), possivelmente carregados negativamente. Em contrapartida, a formação de outros complexos como $[(Metal).(OH)_2]$ confere neutralidade e estabilidade ao sistema, que favorece o equilíbrio entre as espécies e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ainda na Figura 21, foi possível verificar que a NPM inicia o processo adsorativo dos íons metálicos em pH com valores inferiores quando comparados com a FCB, pois para cada tipo de adsorvente o valor do pH é quem estabelece a carga na superfície desses materiais e, dessa maneira, determina as interações entre os íons metálicos e os adsorventes (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TOLEDO *et al.* 2005). Por outro lado, o íon Pb pode ser removido em pH com valores mínimos em ambos adsorventes, isso sugere maior compatibilidade entre as espécies associadas ao Pb e a superfície dos adsorventes em detrimento aos prótons (H^+) da solução.

De acordo com os resultados encontrados nesta etapa, fixou-se o valor do pH em 6 para os estudos seguintes, pois nesse pH a maioria dos metais se encontram em equilíbrio adsorativo.

5.2.2 ***Estudo da Variação da Massa dos Adsorventes***

Para determinação da quantidade mínima de material adsorvente necessária para a máxima remoção dos íons metálicos simultaneamente foi realizado o estudo adsorativo com a variação da massa dos adsorventes FCB e NPM, representado pelas isotermas na Figura 22. Neste estudo, foi possível verificar que uma quantidade de 25 mg de ambos adsorventes a cada 25 mL do SS é suficiente para uma máxima remoção dos íons metálicos da solução com concentração fixa (Tabela 4). Então os dados obtidos corroboram com a literatura (CRUZ, 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2014) quando se referem à disponibilidade e distribuição das espécies químicas em uma solução em função do valor do pH, pois as espécies químicas formadas pelos íons metálicos presentes na solução de concentração fixa

e pH com valor 6 são limitadas, sendo assim o aumento da quantidade de material adsorvente não implica aumento da adsorção, pois as espécies químicas disponíveis já se encontram em equilíbrio sólido-líquido em uma porção mínima de 25 mg dos adsorventes. Desse modo, existe excesso de sítios ativos para uma quantidade de espécies químicas limitante.

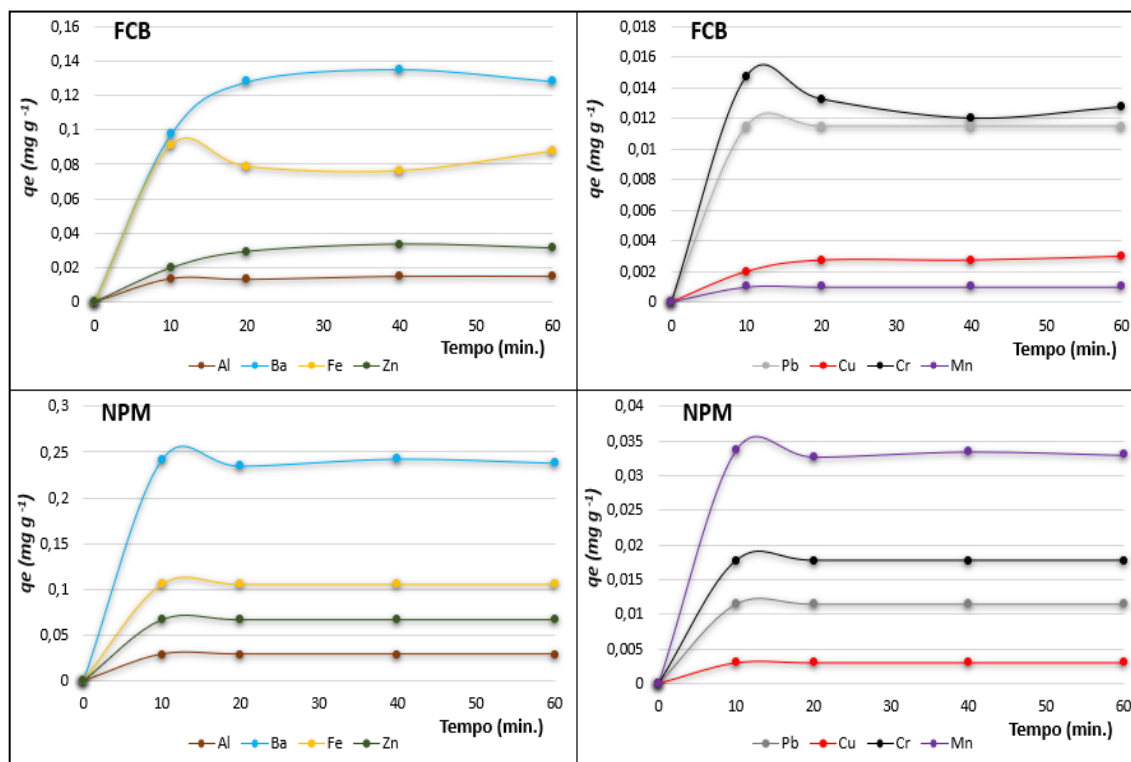


Parâmetros fixos: Volume 25 mL; pH 6; Tempo de contato 60 minutos.

Figura 22 – Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM no equilíbrio (q_e) em função da variação da massa dos adsorventes.

5.2.3 Estudo Cinético de Adsorção

Na Figura 23 foi apresentada a quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM no equilíbrio (q_e) em função do tempo de contato. É possível observar que a adsorção dos íons metálicos é relativamente rápida, pois em 10 minutos a adsorção permanece praticamente constante para a maioria dos metais, com exceção do Ba a partir de 20 minutos. Posteriormente, o sistema permanece em equilíbrio, onde possivelmente todos os sítios ativos dos adsorventes foram preenchidos ou as espécies metálicas disponíveis na solução foram adsorvidas como discutido no item anterior. Este estudo foi realizado com o valor do pH em 6 e utilizados 100 mg de ambos adsorventes.



Parâmetros fixos: Volume 25 mL; Massa adsorventes 100 mg; pH 6.

Figura 23 - Quantidade de metais adsorvidos pelos adsorventes FCB e NPM em função do tempo de contato.

O tempo de contato de 10 minutos para atingir o equilíbrio adsorptivo sugere características de adsorção por interação física entre os adsorventes e adsorvatos. A fisissorção ocorre em sítios ativos inespecíficos e em toda superfície do adsorvente. Teoricamente, do ponto de vista termodinâmico, a energia envolvida é ligeiramente baixa, menor que 10 Kcal mol^{-1} (ordem energética da vaporização e condensação), desse modo agrega rapidez e reversibilidade no processo de interação adsorptiva das espécies (NASCIMENTO; SOUZA NETO; MELO, 2014; RUTHVEN, 1984).

Os dados obtidos por meio das aplicações de modelos cinéticos às interações dos íons metálicos com os adsorventes FCB e NPM, de acordo com o apresentado nas Figuras 24 e 25 respectivamente, revelaram que o modelo pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) foi melhor ajustado, pois os valores dos coeficientes de correlação linear (R^2) foram próximos de 1, corroborando com a literatura (MAHLANGU; SIMATE; DE BEER, 2018; MATEI *et al.*, 2019). Já o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou valores de R^2 muito baixos, atribuindo desse modo um ajuste desfavorável. Além disso, os valores experimentais q_e (Figura 23) estão de acordo com os valores q_e calculados teoricamente, mostrando

pequenas diferenças (erros) entre estas variáveis, confirmando que o ajuste do modelo pseudo-segunda ordem é favorável ao processo adsorptivo em discussão, conforme dados apresentados nas Tabelas 9 e 10 para os adsorventes FCB e NPM, respectivamente.

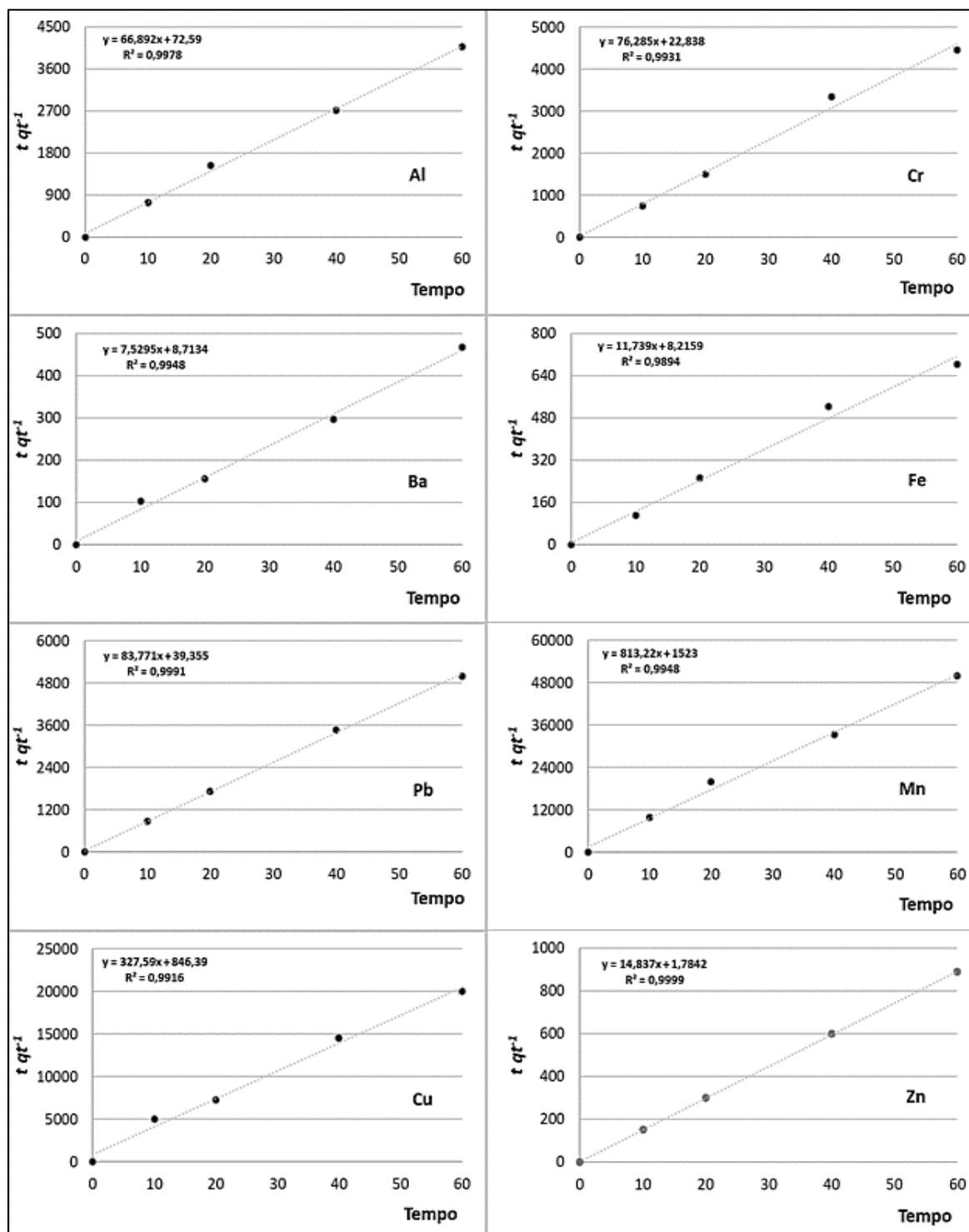


Figura 24 – Ajuste do modelo pseudo-segunda ordem da cinética de adsorção dos metais pela FCB.

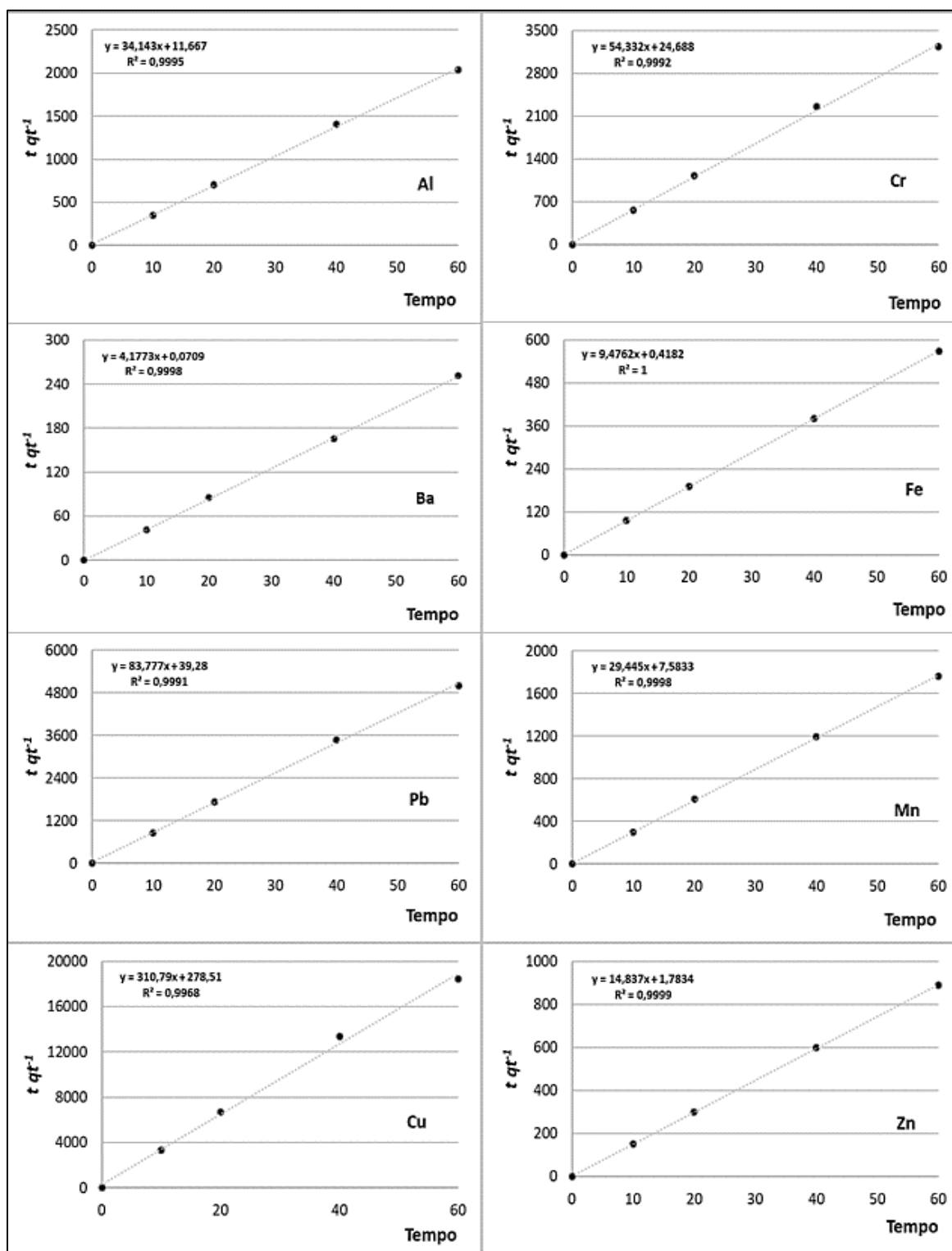


Figura 25 – Ajuste do modelo pseudo-segunda ordem da cinética de adsorção dos metais pela NPM.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela FCB.

Pseudo-segunda ordem						
Metal	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e _{exp} (mg g ⁻¹)	q _e _{cal} (mg g ⁻¹)	Erro	*R ²
Al	0,99	61,6	0,014	0,015	9x10 ⁻⁴	0,70
Ba	0,99	6,51	0,132	0,133	1x10 ⁻³	0,45
Pb	0,99	178,3	0,012	0,012	6x10 ⁻⁵	0,68
Cu	0,99	126,8	0,003	0,003	5x10 ⁻⁵	0,65
Cr	0,99	254,8	0,013	0,013	1x10 ⁻⁴	0,03
Fe	0,98	16,8	0,084	0,085	1x10 ⁻³	0,01
Mn	0,99	434,2	0,001	0,001	2x10 ⁻⁴	0,68
Zn	0,99	189,7	0,020	0,020	4x10 ⁻⁴	0,83

q_e_{exp}: Capacidade adsorptiva experimental; q_e_{cal}: Capacidade adsorptiva calculada; *Coeficiente de correlação linear para o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos da adsorção dos metais pela NPM.

Pseudo-segunda ordem						
Metal	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e _{exp} (mg g ⁻¹)	q _e _{cal} (mg g ⁻¹)	Erro	*R ²
Al	0,99	99,9	0,029	0,029	2x10 ⁻⁴	0,68
Ba	0,99	246,1	0,239	0,239	8x10 ⁻⁴	0,01
Pb	0,99	178,7	0,012	0,012	6x10 ⁻⁵	0,68
Cu	0,99	346,8	0,003	0,003	2x10 ⁻⁴	0,68
Cr	0,99	119,6	0,018	0,018	1x10 ⁻⁴	0,67
Fe	1,00	214,7	0,105	0,105	5x10 ⁻⁴	0,91
Mn	0,99	114,3	0,034	0,034	4x10 ⁻⁵	0,24
Zn	0,99	123,4	0,067	0,067	4x10 ⁻⁴	0,68

q_e_{exp}: Capacidade adsorptiva experimental; q_e_{cal}: Capacidade adsorptiva calculada; *Coeficiente de correlação linear para o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Como pode ser observado, a cinética de adsorção é influenciada pela concentração dos íons adsorvato e pela quantidade de sítios disponíveis para interação com os metais (ANUSH; VISHALAKSHI, 2019) que resultou nos valores altos das constantes de velocidade (K_2) encontrada experimentalmente nesse trabalho e determinou a rápida deposição de íons metálicos nos adsorventes.

5.2.4 *Melhores parâmetros adsortivos e potencial de remoção dos adsorventes FCB e NPM*

Finalmente, reunindo os melhores parâmetros dos estudos de adsorção realizados nesse trabalho foi possível avaliar o potencial e o percentual de remoção de cada metal presente na SS por parte de cada adsorvente.

Na Figura 26, foram apresentados os resultados dos experimentos de remoção dos íons metálicos utilizando os adsorventes FCB e NPM na SS. É possível verificar que a remoção dos íons Al, Ba, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Zn pela NPM foi mais eficiente comparado à FCB, apresentando superioridade nos seguintes percentuais: 53,6; 31,9; 3,4; 50,0; 37,2; 33,5; 82,7 e 53,1, respectivamente. Todavia, o bioadsorvente FCB ainda se mostrou eficiente e promissor, pois os percentuais de remoção entre 43,9 – 96,6% sugerem que a casca de banana pode ser aplicada para remover metais de amostras de água e esgoto. Como exceção, a remoção do metal Mn, que não alcançou altos percentuais nas condições estudadas (em torno de 5,3%), que pode ser justificado pelos fatores de afinidade entre os íons Mn e os sítios de adsorção do bioadsorvente. Isso indica que em pH no valor 6, conforme apresentado na Figura 21, a capacidade adsortiva da FCB para o íon Mn é baixa, bem como a presença de outros íons metálicos que podem interferir na interação do adsorvato e o adsorvente. Na literatura indica-se a remoção favorável de íons Mn pelo bioadsorvente com percentuais maiores que 60% para mesmo valor de pH, mas em condição monoelementar (ALI; SAEED, 2014; MAHLANGU; SIMATE; DE BEER, 2018). Em contrapartida, foi possível aferir uma maior afinidade dos íons Mn e Cr pela NPM mesmo na presença de outros metais, sugerindo a formação de espécies na solução que tenham maior compatibilidade pela magnetita (Fe_2O_3) e/ou pelos grupos amino abundantes na quitosana, presentes no nanoadsorvente modificado (HUANG *et al.*, 2009; KUMAR, 2000; THINH *et al.*, 2013; WU; TSENG; JUANG, 2001).

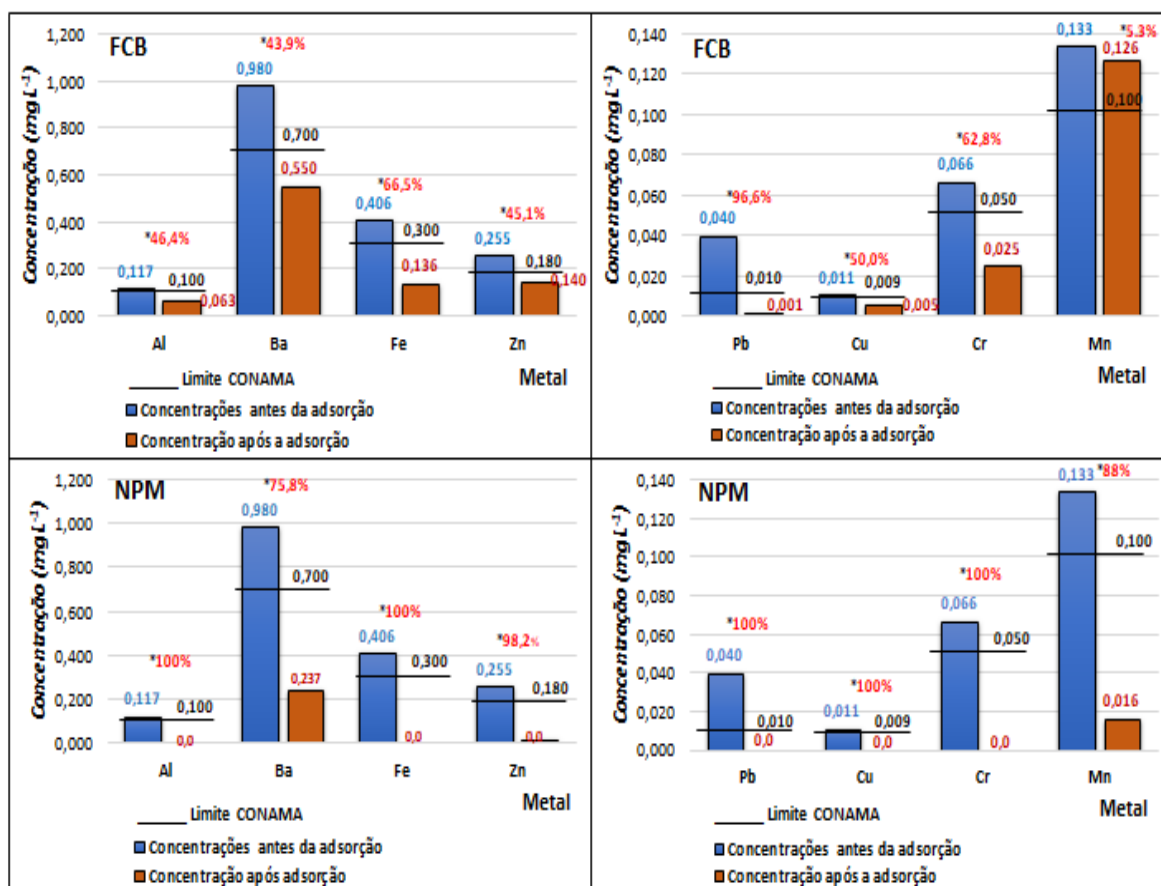
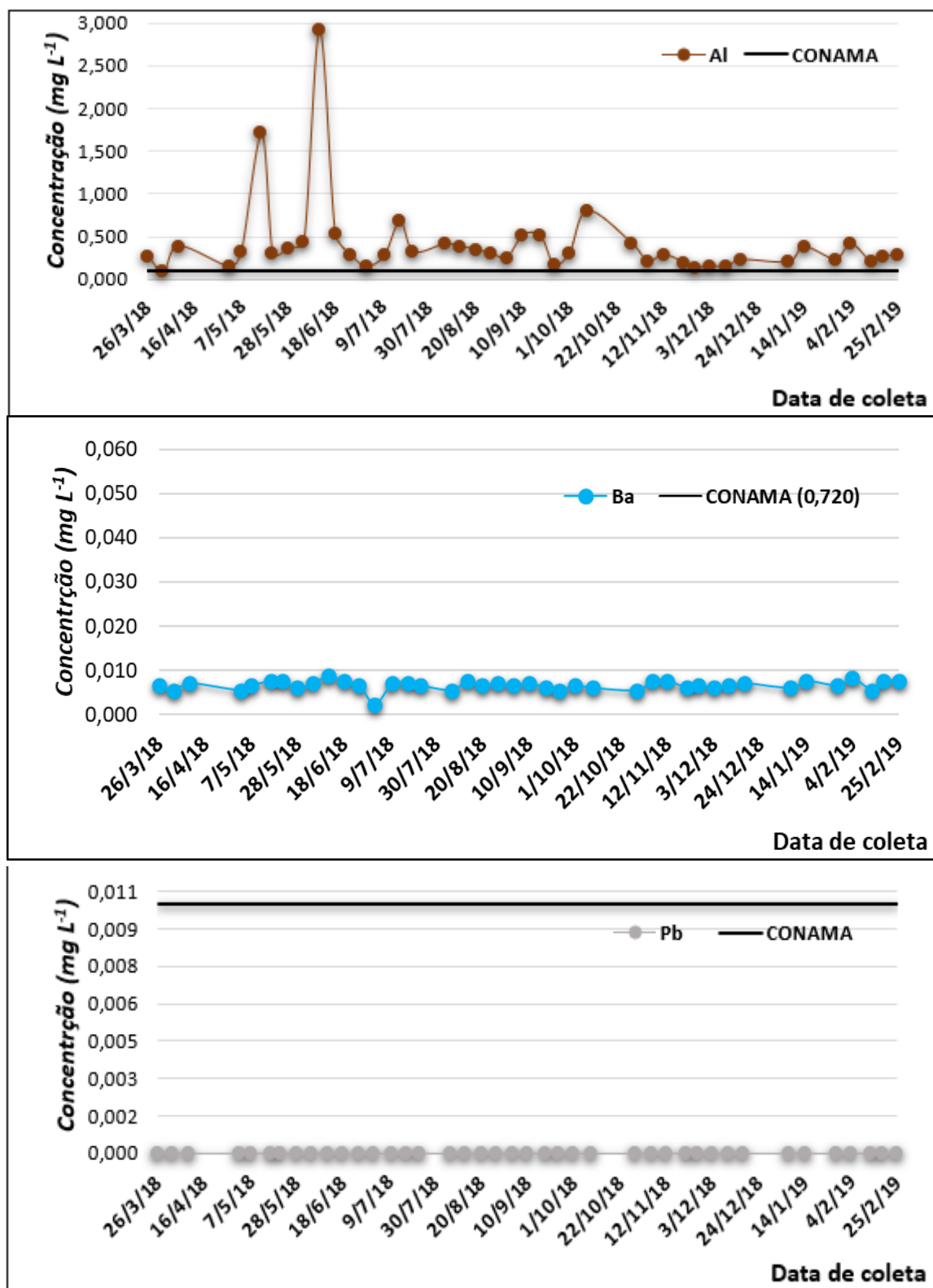


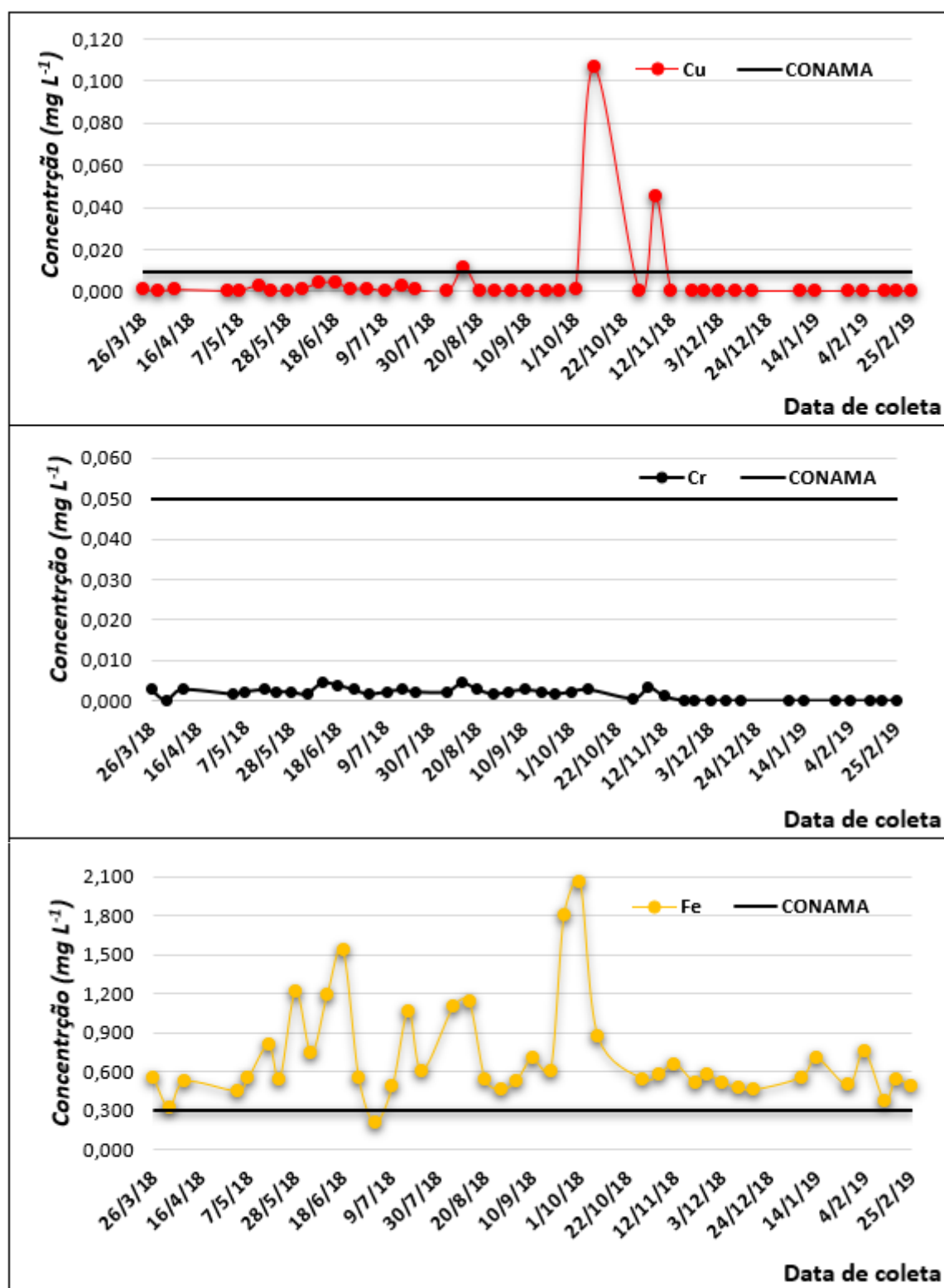
Figura 26 – Resultados da adsorção utilizando os melhores parâmetros dos estudos de remediação de metais pesados em Solução Simuladora. * representa a porcentagem de remoção de cada metal após adsorção.

Sobretudo, cabe ressaltar que ambos adsorventes se apresentaram promissores no atendimento a legislação brasileira preconizada pela CONAMA, pois a remoção dos metais por ambos adsorventes em solução aquosa com metais acima dos limites, nas condições de estudo, foram satisfatórias, salvo exceção à remoção de Mn pela FCB.

5.3 Quantificação de Metais nas Amostras de Esgoto Tratado

Na Figura 27 foram apresentadas as concentrações dos metais encontrados no ER da ETE-Candeias, bem como os limites de concentrações dos metais estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2005; 2011) para os corpos receptores Classe II.





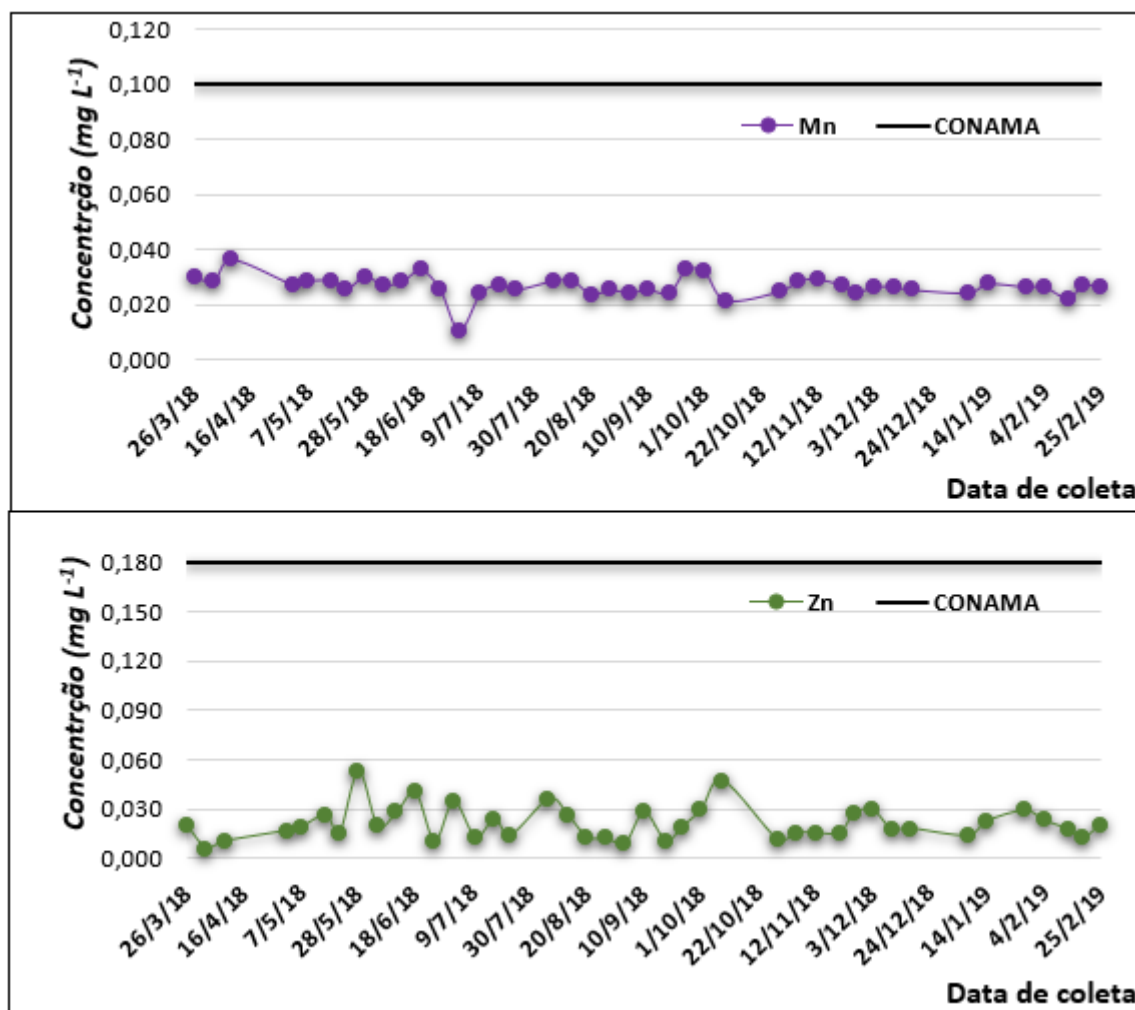


Figura 27 – Concentrações dos metais no esgoto tratado da ETE-Candeias.

Os resultados apresentados na Figura 27 mostram que dentre os metais pesados mais encontrados na ETE-Candeias em Bauru estão Al, Fe, Ba, Cu, Mn, Cr e Zn, confirmando os resultados encontrados por Pipi e colaboradores (2017). Com exceção ao Pb que, possivelmente, pela baixa concentração do metal no esgoto tratado não foi possível a detecção pelo equipamento ICP-OES, além disso estudos apontam a remoção do Pb junto ao lodo do reator anaeróbio (BENINI, 2019) que reduz a concentração desse metal pesado nos efluentes das ETEs. Esses metais podem ser oriundos de diversas fontes, como fertilizantes, produtos de limpeza e higiene ou até mesmo de indústrias da cidade que descartam ilegalmente resíduos no esgoto (PIPI *et al.*, 2017). Após a interpretação dos dados coletados, foi possível concluir que os metais Al e Fe se mantiveram acima dos limites permitidos em quase todo o período de coleta das amostras. Os altos níveis de Al podem estar relacionados à alta demanda de utensílios domésticos feitos desse metal e ainda pelo uso do coagulante sulfato de alumínio na estação de tratamento de água para remoção de impurezas. Já o Fe em altas concentrações pode ser atribuído aos sistemas de tubulações

metálicas que se encontram obsoletas, bem como oriundos de escoamentos superficiais, visto que a cidade de Bauru apresenta grandes áreas de mecanização agrícola e, somando-se a isso, nessa região predomina o latossolo que, por sua vez, é rico em óxido de ferro (EMBRAPA, 2019). Além disso, as concentrações do metal Cu se mantiveram sobre os limites em 3 episódios. Os compostos de cobre são empregados na agricultura como algicidas (sulfato de cobre pentahidratado) em tratamentos de água, aditivo em alimentos, curtume, indústria têxtil e tintas (CETESB, 2012), dessa forma, os picos isolados do metal podem ser atribuídos aos descartes industriais não autorizados nesses períodos. Por outro lado, os metais Ba, Pb, Cr, Mn e Zn se mantiveram abaixo dos limites do CONAMA para despejo em corpos d'água Classe II. Dessa maneira, parte das amostras contendo maiores concentrações de Al, Fe e Cu foram selecionadas para o estudo adsorativo com os adsorventes FCB e NPM em que serão utilizados os melhores parâmetros encontrados no estudo anterior com SS.

5.4 Estudos de Adsorção no Esgoto Sanitário Tratado

As amostras de esgoto tratado contendo altos teores de metais superiores ao limite CONAMA foram submetidas ao estudo de adsorção utilizando os melhores parâmetros encontrados no estudo anterior com a SS: pH no valor 6; massa dos adsorventes FCB e NPM em 25 mg; e tempo de contato de 10 minutos. Na Figura 28 observa-se que apenas os metais Al, Cu e Fe apresentaram concentrações acima dos limites, portanto as análises de adsorção nas amostras reais foram realizadas apenas para estes elementos.

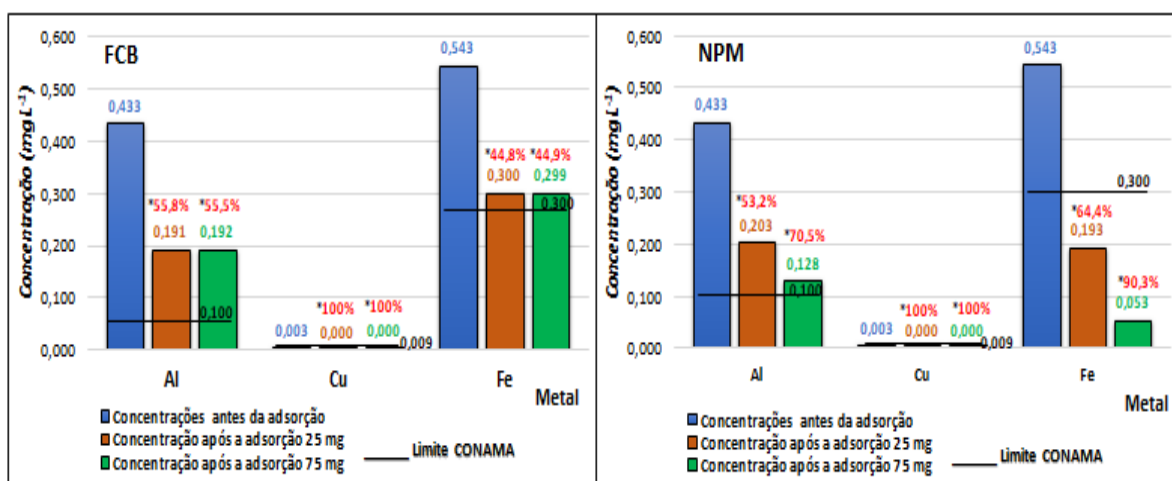


Figura 28 – Resultados da adsorção de metais pesados em esgoto real tratado. * representa a porcentagem de remoção de cada metal após adsorção.

Na Figura 28 observa-se que as concentrações do Al e do Fe no ER estavam maiores em 270% e 34%, respectivamente, comparado ao estudo na SS apresentado na Figura 26.

Em contrapartida, o Cu diminuiu em média 94% quando comparado as amostras selecionadas de ER, ilustrado na Figura 28, tal declínio na concentração do metal sugere perda para a parede do recipiente devido ao tempo de armazenamento, mas também por adsorção do Cu à matéria orgânica residual do tratamento do efluente encrustadas na parede do recipiente de armazenamento. Desse modo, todo Cu presente na solução de ER foi removido.

Inicialmente, aplicando ao ER as condições ideais encontradas na SS, o percentual de remoção do Al pela FCB com 25 mg no ER foi ligeiramente superior (9,4%) que na SS, mesmo com o aumento de aproximadamente 4 vezes na concentração do metal. Esse fenômeno sugere que a casca de banana teria um maior potencial de remoção para o Al, visto que no estudo anterior com a SS a concentração de $0,117 \text{ mg L}^{-1}$ poderia estar baixa para o potencial de remoção desse biomaterial, evidenciado no estudo com ER. Por outro lado, apesar de o Fe ter um aumento relativamente baixo na concentração do ER comparado a SS, apresentou um declínio no percentual de remoção em 21,7% pela FCB com 25mg.

Simultaneamente, 25 mg de NPM no ER também mostrou redução no seu percentual de remoção de 53,2% e 64,4% para o Al e Fe, respectivamente, que antes era de 100% na SS para ambos metais. Possivelmente, o declínio nos percentuais de remoção dos metais no ER se deve a maior afinidade dos íons metálicos pela fase líquida à fase sólida (LANGMUIR, 1918; LEANDRO-SILVA *et al*, 2020; MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982), pois este efluente possui matriz complexa devido a presença de matéria orgânica e detritos do tratamento do esgoto, entre outros, conferindo maior afinidade com os metais em detrimento a superfície dos adsorventes.

Devido ao aumento nas concentrações do Fe, e principalmente do Al, se fez necessário o ajuste das massas dos adsorventes FCB e NPM em busca de um melhor percentual de remoção desses metais. Nesse sentido, a massa dos adsorventes foi ajustada para 75 mg visando atender proporcionalmente o aumento das concentrações no ER.

Com a quantidade de FCB aumentada para 75 mg, observou-se que o aumento dos sítios adsorptivos não implicou o aumento do percentual de remoção, pois as espécies químicas de Al e Fe disponíveis no meio, possivelmente, têm boa afinidade com a fase líquida, como já discutido, o que limita a remoção dos metais devido ao equilíbrio adsorptivo líquido-adsorvato e sólido-adsorvato. Portanto, pode-se inferir que 25 mg do bioadsorvente

é suficiente para o equilíbrio adsorptivo do sistema nas concentrações de Al e Fe no ER. Outro fator seria a remoção de todas as espécies químicas favoráveis à adsorção com apenas os 25 mg de FCB que, por sua vez, limitariam essas espécies químicas no meio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Já, o aumento na massa da NPM para 75 mg, acarretou o aumento no percentual de remoção do Al e Fe no ER em 17,3% e 25,9%, respectivamente. Mas, ainda menor quando comparado a remoção na SS, provavelmente, devido a interferência da matriz do esgoto real tratado.

Portanto, a massa de 25 mg dos adsorventes FCB e NPM não foi suficiente para alcançar os níveis CONAMA (Tabela 4) para os metais Al e Fe devido o possível aumento nas concentrações dos metais no ER. Após o aumento nas massas dos adsorventes para 75 mg, apenas o Fe apresentou níveis inferiores a legislação quando submetido a adsorção com a NPM. Sobretudo, ambos adsorventes apresentaram potenciais de remediação importante para efluentes ou esgoto tratado contendo metais pesados, porém a matriz do efluente é um fator determinante no processo de remoção. Sendo assim, pode-se aplicar sistemas de bateladas com remoção em série para alcançar níveis satisfatórios de redução desses metais pesados em soluções com matrizes complexas.

6 CONCLUSÕES

Frente aos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os adsorventes FCB e NPM são promissores à remediação de metais pesados em meio aquoso. A aplicação dos métodos de pré-tratamento à FCB, bem como a encapsulação da magnetita pela quitosana foram adequados e de fundamental importância para adsorção dos metais e por meio das caracterizações por MEV-EDX e FT-IR foi possível entender as melhorias da capacidade adsorptiva de ambos adsorventes. Somando-se a isso, a análise por FT-IR confirmou a existência de grupos funcionais em ambos adsorventes que são responsáveis pela interação adsorptiva com os metais em solução aquosa, como as hidroxilas e grupos aminos. De acordo com os estudos de adsorção na SS foi possível determinar os melhores parâmetros adsorptivos para o bioadsorvente e nanoadsorvente. A faixa de pH que melhor se ajustou foi entre os valores 6 e 8, massa dos adsorventes que apresentou melhor eficiência foi 25 mg e o tempo de contato foi de 10 minutos, podendo sugerir que a interação entre os adsorventes e os íons metálicos ocorrem por fisissorção, visto que o processo ocorreu rapidamente. Já os parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos cinéticos para ambos adsorventes o modelo pseudo-segunda ordem melhor se ajustou. Contudo, a NPM se mostrou mais eficiente que a FCB na remoção simultânea dos metais na SS. Desse modo, a remoção dos metais pela NPM pode ser classificada pela ordem de maior eficiência $Al=Fe=Pb=Cu=Cr>Zn>Mn>Ba$, nos percentuais de 100, 100, 100, 100, 100, 98, 88 e 76%, respectivamente. Já a remoção pela FCB se deu através da seguinte ordem $Pb>Fe>Cr>Cu>Al>Zn>Ba>Mn$, nos percentuais de 97, 67, 63, 50, 46, 45, 44 e 5%, respectivamente.

As amostras de ER coletadas na ETE-Cadeias apresentaram altos níveis de Al, Fe e Cu. Em contrapartida, os metais Ba, Pb, Cr, Mn e Zn se mantiveram abaixo dos limites do CONAMA para as condições atribuídas pela legislação. A afinidade entre os adsorventes com determinados íons metálicos se dá pelas características da superfície do adsorvente, bem

como pelo número de espécies químicas disponíveis na solução em função do valor do pH do meio e ainda pelo tipo de efluente em que os metais estão inseridos, pois este último também pode interferir no equilíbrio entre o adsorvato-fase líquida e adsorvato-fase sólida. Nesse sentido, a remoção dos metais Al e Fe no ER foram menores quando comparados ao estudo na SS, mesmo com o aumento da massa dos adsorventes para 75 mg.

Finalmente, mediante o interesse em adquirir materiais alternativos, economicamente viáveis e que possuam potenciais para tratamento de efluentes contendo vários metais pesados, os adsorventes FCB e NPM se mostraram eficazes devido à alta capacidade de remoção de poluentes metálicos ionizados e de forma simultânea em condições apropriadas.

RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Estudo do processo de dessorção utilizando meio ácido para FCB e NPM;
- Estudo de separação e recuperação dos metais dessorvidos por precipitação ou eletroquímica;
- Estudo adsorptivo em meio monoelementar para investigar níveis de afinidade entre os metais e a superfície do adsorvente, bem como interpretar os níveis de competitividade entre as espécies metálicas dispersa na solução;
- Dependendo do grau de toxicidade do metal, verificar a possibilidade de aplicação das NPM contendo metais adsorvidos em concretos a fim de garantir melhor resistência as vigas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLLINO, O.; ACETOB, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINIA, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, p. 1619-1627, 2003;

ALI, A.; SAEED, K. Decontamination of Cr (VI) and Mn (II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel. **Desalination and Water Treatment**, p.1-6, 2014;

AMIRIANSHOJA, T.; JUNIN, R.; IDRIS, A. K.; RAHMANI, O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 101, p. 21-27, 2013;

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v. 47, p. 185-190, 2003;

ANUSH, S.M.; VISHALAKSHI, B. Modified chitosan gel incorporated with magnetic nanoparticle for removal of Cu (II) and Cr (VI) from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 1051–1062, 2019;

APHA, E. W. R; AWWA, A. D. E.; WEF, L. S. C. **Standard Methods For Examination Of Water And Wastewater**. 21st Edition, American Public Healthy Association: United States of America, 2005;

BARRETO, A. C. H. **Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na biossorção de metais**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009;

BARROS, A. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Azolla pinnata***. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012;

BARROS, T. B. **Estudo de adsorção do chumbo (II) de efluentes utilizando a casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. (Trabalho de Conclusão de Curso em Química) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014;

BARTOLI, C.; GODLESKI, J; VERRIER, R. Mechanisms mediating adverse effects of air pollution on cardiovascular hemodynamic function and vulnerability to cardiac arrhythmias. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 1, p. 53-63, 2011;

BENINI, G. L. **Análise do fluxo de massa de chumbo no tratamento de esgoto sanitário em reator UASB**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019;

BOLISSETTY, S.; PEYDAYESH, M.; MEZZENGA, R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 2, p. 463- 487, 2019;

BOEYKENS, S. P.; SARALEGUI, A. C.; NÉSTOR PIOL, M. N. Agroindustrial waste for lead and chromium biosorption. **Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems**, v. 6, n. 2, 2018;

BRK-AMBIENTAL. **Saneamento em pauta.** Disponível em: <<https://blog.brkambiental.com.br/etapas-tratamento-de-esgoto/>>. Acessado em: 12 nov. 2019;

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais.** 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007;

CANILHA, L.; SANTOS, V. T. O.; ROCHA, G. J. M.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; GIULIETTI, M.; SILVA, S. S.; FELIPE, M. G. A.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F.; CARVALHO, W. A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, p. 1467-1475, 2011;

CARVALHO, L. R.; AGUIAR-OLIVEIRA, E.; KAMIMURA, E. S.; MALDONADO, R. R. Bioadsorção de cromo (VI) em casca de banana nanica (*Musa paradisíaca*) em pó em frascos agitados e em leito fixo. Publicação XVI **Congresso Brasileiro de Engenharia Química** – Fortaleza/CE – EMBEC, 2016;

CETESB, **Ficha de Informação Toxicológica.** Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2013. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>>. Acesso em: 02 jan. 2020;

CETESB, **Ficha de informação toxicológica – cobre.** Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2012. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>> Acesso em: 13 jan 2020;

CHAGAS, W. F. **Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas, das estações de tratamento de esgotos da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro.** 2000. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Programa da Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2000;

CHEN, W.; XU, Y.; HWANG W.; WANG, J. B. Pretreatment of rice straw using an extrusion/extraction process at bench-scale for producing cellulosic ethanol. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10451-10458, Nov. 2011;

CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente (2005).** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 1991. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 22 out. 2019;

CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente (2011)**. Resolução nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 1991. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 22 out. 2019;

COSAN. **Apostila_Tratamento_Esgoto**. Revisada em 2013. Disponível em: https://www.cesan.com.br/wp-content/uploads/2013/08/APOSTILA_TRATAMENTO_ESGOTO.pdf. Acesso em: 12 nov. 2019;

CRYSTIAN, G. R.; ZAIA, D. A. M.; ALFAYA, R. V. S. Use of ice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 383 – 388, 2009;

CRUZ, M.A.R.F. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2009;

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001;

DAE. **Departamento de Água e Esgoto de Bauru - SP**. Disponível em: <<http://www.daebauru.sp.gov.br/2014/esgoto/esgoto.php?secao=tratamento&pagina=10>>. Acessado em: 06 nov 2019;

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 8, p. 981–1014, 2011;

DUTTA, P. K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 4, p. 1173–1182, 2009;

EMBRAPA. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sistema_plantio_direto/arvore/CONT000fx4zsnbz02wyiv80u5vcsvlbqqjku.html>. Acesso em: 22 dez 2019;

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984;

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. Tese (Doutorado em Química (Analítica)) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008;

FRANCO, C. C.; CASTRO, M. M.; WALTER, M. E. Estudos 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. **Editora UNIBH**. Belo Horizonte, v. 8, n. 1, p. 99-115, 2015;

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011;

GABALLAH, I.; KILBERTUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, n. 1-3, p. 241-286, 1998;

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003;

GONÇALVES, G. C. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando processos com membranas e adsorção com carvão ativado proveniente do bagaço de cana**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001;

GONG, R.; JIM, Y.; CHEN, F.; HU, Y., SUN, J. Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 332 – 337, 2007;

GONG, R.; JIM, Y.; CHEN, F.; LIU, Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 865-870, 2006;

GREGORY II, A. C.; SHENDELL, D. G.; OKOSUN, I. S.; GIESEKER, K. E. Multiple sclerosis disease distribution and potential impact of environmental air pollutants in Georgia. **Science of the Total Environment**, v. 396, p. 42-51, 2008;

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 18, p. 3995-4021, 2005;

GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 131-140, 2000;

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999;

HOSSAIN, M. A.; HAO, N.G.O.H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. Removal of copper from water by adsorption onto banana peel as bioadsorbent. **International Journal of GEOMATE**, v. 2, p. 227-234, 2012;

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LU LV; ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 317-331, 2012;

HUAMÁN, G. **Bioadsorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO p. 113, 2005;

HUANG, G.; ZHANG, H.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions using cross-linked magnetic chitosan beads. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 2646–2651, 2009;

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations and Environmental Applications**. 1ª ed. Amsterdam: Elsevier, Cap. 2, p. 31-57, 2006;

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgoto Doméstico**. Sermograf Artes Gráficas e Editora Ltda, 6ª edição, Rio de Janeiro. p. 45 – 51, 2011;

KAUR, R.; HASAN, A.; IQBAL, N.; ALAM, S.; SAINI, M. K.; RAZA, S. K. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. **Journal of Separation Science**, v. 37, p. 1805–1825, 2014;

KHAN, T. A. Trace elements in the drinking water and their possible health effects in aligarh city, India. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 3, p. 522-530, 2011;

KIRILLOV, V. L.; BALAEV, D. A.; SEMENOV, S. V.; SHAIKHUTDINOV, K. A.; MARTYANOV, O. N. Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, p. 75-81, 2014;

KLOCKENKÄMPER, R.; BAYER, H.; BOHLEN, A. von; SCHMELING, M.; KLOCKOW, D. Collection of airborne particulate matter for a subsequent analysis by total reflection x-ray fluorescence. **Analytical Sciences**, v. 11, p. 495-498, 1995;

KOLBE, F.; WEISS, H.; MORGENSTERN, P.; WENNRICH, R.; LORENZ, W.; SCHURK, K.; STANJEK, H.; DAUS, B. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 460–465, 2011;

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 1–27, 2000;

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898;

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918;

LEANDRO-SILVA, E; PIPI, A.R.F.; MAGDALENA, A.G; PIACENTI-SILVA, M. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Revista Matéria**, v. 25, n. 2, 2020;

LECETA, I.; GUERRERO, P.; CABEZUDO, S.; CABA, K. D. L. Environmental assessment of chitosan-based films. **Journal of Cleaner Production**, v. 41 p. 312–318, 2013;

LEIZOU, K. E; MUHAMMAD A. A.; MOHD A. A. S; AHMED J. K. C. Evaluation of green solution potentials of unripe banana (*Musa sapientum*) peel biomass. **Acta Scientifica Malaysia**, v. 3, n. 1, 2019;

LIU, X. ; ZHONG, Z. ; TANG, Y. ; LIANG, B. Review on the synthesis and applications of Fe_3O_4 nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 15, p. 1-7, 2013;

MAEDA, S; OHKI, A.; SAIKOJI, S.; NAKA, K. Iron III hydroxide-loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V. **Separation Science and technology**, v. 27, p. 681-689, 1992;

MAGDALENA, A.G.; SILVA, I.M.B.; MARQUES, R.F.C. EDTA-Functionalized Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, p. 5-10, 2018;

MAHLANGU, J.M.; SIMATE, G.S.; DE BEER, M. (2018) Adsorption of Mn^{2+} from the acid mine drainage using banana peel. **International Journal of Water and Wastewater Treatment**, v. 4, 2018;

MARTÍN, C.; ALMAZÁN, O.; MARCET, M.; JONSSON, L. J. A study of three strategies for improving the fermentability of sugarcane bagasse hydrolysates for fuel ethanol production. **International Sugar Journal, Glamorgan**, v. 109, p. 33-39, Jan. 2007;

MARTINS, W. A. ; OLIVEIRA, A. M. B. ; MORAIS, C. E. P. ; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável** (Pombal - PB - Brasil), v. 10, p. 96–102, 2015;

MATEI, E; PREDESCU, A. M.; RÂPĂ, M.; TARCEA, C.; PANTILIMON, C. M.; FAVIER, F.; BERBECARU, A. C.; SOHACIU, M.; PREDESCU, C. Removal of chromium (vi) from aqueous solution using a novel green magnetic nanoparticle – chitosan adsorbent. **Analytical Letters**, v. 52, p. 2416-2438, 2019;

MCKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J.R. Adsorption of dyes on chitin: equilibrium Studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057, 1982;

MELO, D. Q. **Remoção de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} utilizando esferas de sílica funcionalizadas com edta: estudo em batelada e coluna**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012;

MELO, D. Q.; SOUSA-NETO, V. O; BARROS, F. C. F.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; NASCIMENTO, R. F. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43286, p. 2–22, 2016;

MEMON, J. R.; MEMON, S. Q.; BHANGER, M.I.; MEMON, G. Z. EL-TURKI, A.; ALLEN, G.C. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Journal Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 66, n. 2, p. 260-265, 2008;

MEV/EDX. **Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC**. Documento orientativo. Faculdade de Engenharia Química – FEQ, UNICAMP. 2017. Disponível em: <https://www.feq.unicamp.br/lrac/documentos/tecnica_mev_eds.pdf>. Acessado em: 23 set 2019;

MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004;

MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N.; TIWARI, A. 2010. Carboxymethyl chitosan and its applications. **Advanced Materials Letters**, v. 1, n. 1, p. 11–33, 2010;

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010;

NASCIMENTO, R.F.; SOUZA NETO, V.O.; MELO, D.Q. **Uso de Bioadsorventes Lignocelulósicos na Remoção de Poluentes de Efluentes Aquosos**. 1ª ed., Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014;

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 1ª ed. Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014;

NASERNEJAD, B. ; ZADEH, T. E.; BONAKDAR POUR, B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals Cr (III), Cu (II), Zn (II) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1319 – 1322, 2005;

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 184, p. 538-546, 2010;

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011;

OH, J. K.; PARK, J. M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 1, p. 168-189, 2011;

OIKONEN, M.; LAAKSONEN, M.; LAIPPALA, P.; OKSARANTA, O.; LILIUS, E. M.; LINDGREN, S.; ERÄLINNA, J. P. Ambient air quality and occurrence of multiple sclerosis relapse. **Neuroepidemiology**, v. 22, n. 1, p. 95-99, 2003;

OLIVEIRA, A. S. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de ribeirão preto, sp: avaliação da remoção de metais pesados**. 2006. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) - Faculdade de Enfermagem de Ribeirão Preto: USP, 2006;

PANCRAS, J. P.; NORRIS, G. A.; LANDIS, M. S.; KOVALCIK, K. D.; MCGEE, J. K.; KAMAL, A. S. Application of ICP-OES for evaluating energy extraction and production wastewater discharge impacts on surface waters in Western Pennsylvania. **Science of the Total Environment**, v. 529, p. 21-29, 2015;

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

PINO, G. H.; SOUZA DE MESQUITA, L. M.; TOREM, M. L.; SAAVEDRA PINTO, G. A. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 380-387, 2006;

PIPI, A. R. F.; MAGDALENA, A. G.; GIAFFERIS, G. P.; DA SILVA, G. H. R.; PIACENTI-SILVA, M. Evaluation of metal removal efficiency and its influence in the physicochemical parameters at two sewage treatment plants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 5, p. 190-263, 2018;

PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P. **Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo**. 2005. Monografia (iniciação científica) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR, Curitiba, 2005;

REN, J. L.; PENG, F.; SUN, R. C. Preparation and characterization of hemicellulosic derivatives containing carbamoyl ethyl and carboxyethyl groups. **Carbohydrate Research**, v. 343, p. 2776-2782, 2008;

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

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária Ambiental - Rio de Janeiro**, v. 11, n. 1, 2006;

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1 ed. John Wiley & Sons, 1984;

SASHIWA, H.; AIBA S. I. 2004. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 9, p. 887–908, 2004;

SABESP - **Esgotos**. Sabesp. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/subHome.aspx?secaoId=48>>. Acesso em 12 nov. 2019;

SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 46–58, 2013;

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009;

SINGH, S.; BARICK, K. C.; BAHADUR, D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 1539-1547, 2011;

SOARES, P. I. P.; ALVES, A. M. R.; PEREIRA, L. C. J.; COUTINHO, J. T.; FERREIRA, I. M. M.; NOVO, C. M. M.; BORGES, J. P. M. R. Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 46-51, 2014;

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F., Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007;

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; KEUKELEIRE, D.; SOUSA, A. F.; NASCIMENTO, R. F. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. **Desalination and Water Treatment**, v. 36, p. 289-296, 2011;

SOUSA-NETO, V. O.; CARVALHO, T. V.; HONORATO, S. B.; GOMES, C. L.; BARROS, F. C. F.; ARAÚJO-SILVA, M. A.; FREIRE, P. T. C.; NASCIMENTO, R. F. Coconute bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: Kinetics and adsorption equilibrium. **Bioresources**, v. 7, p. 1504-1524, 2012;

SOUZA, J. L. **Mesocarpo do coco verde (cocos nucífera) como adsorvente para os corantes: turquesa remazol e azul remazol**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís - MA, Brasil, 2009;

THINH, N. N.; HANH, P. T. B.; HA, L. T. T.; ANH, L. N.; HOANG, T. V.; HOANG, V. D.; DANG, L. H.; KHOI, N. V.; LAM, T. D. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Materials Science and Engineering**, v. 33, n. 3, p. 1214–1218, 2013;

THIRUMAVALAVAN, M. Transform infrared spectroscopic analysis of fruit peels before and after the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2249–2255, 2011;

TOLEDO, B. I.; FERRO, G. M. A.; RIVERA, U. J.; MORENO, C. C.; VEGAS, F. F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon, effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 2005;

TRATA-BRASIL. **Por que a universalização do saneamento básico é uma meta tão difícil de ser atingida no Brasil?** - Pensar Brasil. 2010. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/por-que-a-universalizacao-do-saneamento-basico-e-uma-meta-tao-dificil-de-ser-atingida-no-brasil---pensar-brasil>>. Acesso em: 09 jan 2020;

USEPA. **Method 3015A, microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts**, Revision 1. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>>. Acesso em: 30 nov 2019;

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de bioissorvente para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009;

VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; PIRES, M. J. R.; NASCIMENTO, R. F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of environmental management**, v. 112, p. 178-185, 2012;

VOJINOVIC, S.; SAVIC, D.; LUKIC, S.; SAVIC, L.; VOJINOVIC, J. Disease relapses in multiple sclerosis can be influenced by air pollution and climate seasonal conditions. **Vojnosanitetski Pregled**, v. 72, n. 1, p. 44-49, 2015;

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001;

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgotos**. 2ª edição. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 1996;

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R. C.; ROBERTS, S. M. **Principles of Toxicology; Enviromental and Industrial Aplication**. 2ª Ed. New York: John Wiley, 2000;

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 613–618, 2001;

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397, 2008;

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012;

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, p. 210–217, 2004;

YAMAURA, M; COSTA, C. H.; GUALBERTO YAMAMURA, A. P. Adsorption studies for cr(iv) onto magnetic particles covered with chitosan. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC - Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN - Santos, SP, Brazil**, 2007;

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5093–5101, 2013;

YANG, J.; PARK, S. B.; YOON, H. G.; HUH, Y. M.; HAAM, S. Preparation of poly epsilon-caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 324, n. 2, p. 185-190, 2006;

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, L.; ZENG, G.; ZHOU, C. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 85-90, 2013;

ZHOU, C.; WU, Z.; ZHANG, W. Facile synthesis of humic acid-coated iron oxide nanoparticles and their applications in waste treatment. **Functional Materials Letter**, v. 4, n. 4, p. 373-376, 2011;

ZARGOOSH, K.; ABEDINI, H.; ABDOLMALEKI, A.; MOLAVIAN, M. R. Effective removal of heavy metal ions from industrial wastes using thiosalicylhydrazide-modified magnetic nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14944-14954, 2013;

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANEXO A





Environment and
Climate Change Canada Environnement et
Changement climatique Canada

ENVIRONMENTAL MATRIX REFERENCE MATERIAL

Product Information Sheet

TMDA-62.2, lot 0618

A trace elements fortified sample

Trace element matrix Reference Materials (RMs) are made with filtered and diluted Lake Ontario water and are preserved with 0.2% nitric acid. This fortified bulk RM has concentrations in the high range.

This Reference Material is intended for the verification or development of analytical methods for environmental analysis. It is not intended for use as a calibration standard.

Measurand	Value in µg/L		µ	N
Aluminum	118	±	13	256
Antimony	61.0	±	5.3	214
Arsenic	57.0	±	5.1	258
Barium	114	±	7	246
Beryllium	56.8	±	5.4	235
Bismuth	52.8	±	13.4	108
Boron	120	±	11	168
Cadmium	93.0	±	6.5	272
Chromium	94.0	±	6.0	273
Cobalt	95.4	±	6.1	240
Copper	93.6	±	7.9	277
Gallium	32.6	±	2.8	62
Iron	118	±	13	246
Lead	97.3	±	8.4	259
Lithium	58.0	±	5.6	138
Manganese	94.5	±	6.8	256
Molybdenum	101	±	8	222
Nickel	97.6	±	6.9	261
Rubidium	15.8	±	1.3	82
Selenium	52.9	±	7.2	225
Silver	12.1	±	1.7	209
Strontium	147	±	10	229
Thallium	52.0	±	4.7	195
Tin	109	±	13	172
Titanium	58.0	±	4.3	178
Uranium	56.0	±	4.9	187
Vanadium	115	±	8	234
Zinc	121	±	12	270

Outliers of >3 standard deviations (SD) are excluded and calculated with 'Robust Analysis' Annex C, ISO DIS 13528:2015(E).

The uncertainty µ represents the +/-2 standard deviation limit for an individual measurement.

The 95% confidence interval on the population mean is (SD x 1.96) + √N.



Issue Date:
June 7, 2018
Page 1 of 2



Traceability

The stated values are derived from analysis of the interlaboratory consensus data from the accredited Environment and Climate Change Canada Proficiency Testing studies. (A2LA scope 2867.01)

Methods

Report details of measurement methods used for specific parameters are available upon request.

Storage and Handling

RMs should be stored refrigerated, well sealed and in the dark. Care should be taken when subsampling to avoid contamination of the sample bottle. We strongly recommend that the RM be tightly capped and refrigerated immediately after use.

Expiry Date

Please note that expiry dates of 2 years from the date of shipping are not indicative of sample stability, but rather of sample transport, handling and storage. Expiry dates are indicated directly on the sample bottle label.

Disclaimer, Liability & Warranty

Environment and Climate Change Canada warrants that the materials conform to the stated values for the duration of the sample validity period. In the event of a breach of this warranty, Environment and Climate Change Canada will only be liable for a replacement sample, an equivalent substitute, or the invoice price of the RM during the period of sample validity. In no event will Environment and Climate Change Canada be liable for direct, indirect, special, incidental or consequential damages arising from the use of or inability to use the material or documentation, or for the loss of revenue or profit, even if advised of the possibility of such damages.

Further Information

Additional information is available on request. Analytical results, any comments or suggestions are welcome. Difficulties or discrepancies arising with the reference materials should be communicated immediately.

Certifying Officer

Harold Malle
Quality Manager, ECCC PT and RM programs
E-mail: Harold.Malle@canada.ca

Comments, Concerns, or Information Inquiries:

CRM Sales
Information and Quality Management Group
Environmental Science & Technology
Laboratories Division
Water Science & Technology Directorate
Environment and Climate Change Canada
867 Lakeshore Road
Burlington, ON
L7S 1A1
CANADA

Tel: +1 905-336-4653
Fax: +1 905-336-8914
E-mail: ec.CRMsales.ec@canada.ca