



**JOÃO ANTONIO TAVARES BARBOZA**

**USO DA CASCA DE BANANA MODIFICADA COM  
SURFACTANTES PARA A REMOÇÃO DO CORANTE  
TURQUESA DIRETO DE MATRIZES AQUOSAS**

**LAVRAS-MG  
2021**

**JOÃO ANTONIO TAVARES BARBOZA**

**USO DA CASCA DE BANANA MODIFICADA COM SURFACTANTES PARA A  
REMOÇÃO DO CORANTE TURQUESA DIRETO DE MATRIZES AQUOSAS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Licenciado.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2021**

**JOÃO ANTONIO TAVARES BARBOZA**

**USO DA CASCA DE BANANA MODIFICADA COM SURFACTANTES PARA A  
REMOÇÃO DO CORANTE TURQUESA DIRETO DE MATRIZES AQUOSAS**

**USE OF SURFACTANTS MODIFIED BANANA PEEL FOR DIRECT TURQUOISE  
DYE REMOVAL FROM AQUEOUS MATRICES**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Licenciado.

APROVADO em

Dra. Miriany Avelino Moreira Fernandez DQI-UFLA

Dra. Evanise Silva Penido DQI-UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira  
Orientador

**LAVRAS-MG  
2021**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edimara e Antonio, e minha irmã, Mariana, pelo apoio incondicional e pela força transmitida ao longo desses anos, principalmente por todo amor, carinho e pelo esforço feito para que eu pudesse chegar até aqui. Obrigado por ser exemplo de força e determinação!

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, pela orientação, ensinamentos, disponibilidade e, especialmente, pelo incentivo e pela confiança em mim depositados.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Miriany Avelino Moreira Fernandez por todos os ensinamentos e incentivo ao longo da iniciação científica e pela disponibilidade de fazer parte da banca examinadora.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Evanise Silva Penido pela disponibilidade de participar desta banca examinadora e pelas contribuições a este projeto.

A Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química pela oportunidade de formação acadêmica.

Aos colegas do Laboratório de Química Inorgânica (LQI) por todo apoio e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos Andressa, Pedro Micael, Pedro Santos e Vitória, por toda amizade, apoio e cumplicidade ao longo desses anos.

A todos que, de forma direta ou indireta participaram da minha formação, o meu mais sincero obrigado!

*Existe uma e somente uma direção na qual o estado termodinâmico de um sistema evolui de forma espontânea. (Segunda Lei da Termodinâmica)*

## RESUMO

A indústria têxtil é uma das responsáveis pela poluição das águas, pois gera volumes elevados de efluentes coloridos. Dentre os métodos utilizados no tratamento destes efluentes de forma a atender às rigorosas legislações ambientais, a adsorção, tem atraído o foco de pesquisas, devido a sua eficiência na remoção de contaminantes, como corantes. Nesse contexto, o uso de matérias-primas de baixo custo, como a casca de banana, para produção de novos materiais adsorventes é estratégico. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da casca de banana modificada ou não com os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e dodecilsulfato de sódio (SDS) no desenvolvimento de biossorventes eficientes aplicados à remoção do corante Turquesa Direto em matrizes aquosas. A casca de banana *in natura* foi submetida a diferentes processos de lavagem e secagem, sendo os materiais obtidos avaliados quanto a sua capacidade de remoção do corante Turquesa Direto. O biossorvente oxidado à sombra (B-Oxi) foi o que apresentou melhor porcentagem de remoção de (75,3%), mas apenas em meio fortemente ácido (pH 3,00). Esse biossorvente foi então modificado com os surfactantes e a composição dos novos materiais foi avaliada por espectroscopia por transformada de Fourier. Não houve aparecimento de novas bandas de absorção, mas o deslocamento e desaparecimento de algumas bandas de menor intensidade sugeriram modificação da composição dos materiais. O ângulo de contato foi medido para o biossorvente B-Oxi, e para os modificados com os surfactantes DTAB, CTAB e SDS. Obtiveram-se os ângulos de 72, 88, 106 e 109°, respectivamente, indicando que os dois últimos materiais apresentam superfície ligeiramente hidrofóbica. O pH do ponto de carga zero de cada biossorvente foi determinado e obtiveram-se, na mesma ordem, e os valores de 6,99, 4,49, 4,74, 5,78. Avaliou-se o efeito de pH da solução sobre o processo de adsorção do corante e a melhor condição de pH para adsorção dos B-OXI e modificados com DTAB e SDS foi em pH 2,00, enquanto para o biossorvente modificado com CTAB o pH 6,00 foi mais eficiente, alcançando porcentagem de remoção de 91,70%. Nos experimentos cinéticos avaliaram-se os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, dos quais o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior  $R^2$  e ajustou-se melhor aos dados experimentais dos biossorventes modificados com os surfactantes DTAB e CTAB. Na construção da isoterma, avaliaram-se os modelos de Freundlich, Langmuir e linear, sendo que, o modelo de Langmuir se ajustou melhor ao biossorvente modificado com DTAB e o modelo linear ajustou-se melhor ao biossorvente modificado CTAB. Dessa forma, pode-se concluir que o biossorvente modificado com CTAB promoveu condições de remoção para potencial aplicação na remoção de Turquesa Direto em meio em valores de pH próximos a neutralidade.

Palavras-chave: Biossorvente; Resíduo Agroindustrial; Efluente Têxtil; Casca de Banana.

## ABSTRACT

The textile industry is one of the responsible for water pollution, because it generates high volumes of colored effluents. Among the methods used in the treatment of these effluents, adsorption has attracted the focus of researchers, due to its efficiency in removing contaminants such as dyes. In this context, the use of low-cost raw materials, such as banana peel, to produce new adsorbent materials is strategic. Thus, this study aimed to evaluate the use of banana peel modified or not with the surfactants cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS) in the development of efficient biosorbents applied to the removal of Direct Turquoise dye in aqueous matrices. The fresh banana peel was subjected to different washing and drying processes, and the materials obtained were evaluated for their ability to remove the Direct Turquoise dye. The shade oxidized biosorbent (B-Oxi) showed the best removal percentage (75.3%), but only in a strongly acidic medium (pH 3.00). This biosorbent was then modified with the surfactants and the composition of the new materials was evaluated by Fourier transform spectroscopy. There was no appearance of new absorption bands, but the displacement and disappearance of some bands of lesser intensity suggested a change in the composition of the materials. The contact angle was measured for the B-Oxi biosorbent, and for those modified with the surfactants DTAB, CTAB and SDS. Angles of 72, 88, 106 and 109°, respectively, were obtained, indicating that the last two materials have a slightly hydrophobic surface. The pH of the zero charge point of each biosorbent was determined and obtained, in the same order, and values of 6.99, 4.49, 4.74, 5.78. The pH effect of the solution on the dye adsorption process was evaluated and the best pH condition for adsorption of B-Oxi and modified with DTAB and SDS was at pH 2.00, while for the biosorbent modified with CTAB the pH 6.00 was more efficient, reaching a removal percentage of 91.70%. In the kinetic experiments, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were evaluated, of which the pseudo-second-order model presented higher  $R^2$  and better fit to the experimental data of biosorbents modified with the surfactants DTAB and CTAB. In the construction of the isotherm, the Freundlich, Langmuir and linear models were evaluated, and the Langmuir model fit better to the biosorbent modified with DTAB and the linear model fitted better to the modified CTAB biosorbent. Thus, it can be concluded that the biosorbent modified with CTAB promoted removal conditions for potential application in the removal of Direct Turquoise in medium at pH values close to neutrality

Keywords: Biosorbent; Agro-industrial waste; Textile Effluent; Banana peel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura geral dos ciclos (a) ftalocianínicos e uma (b) metaloftalocianina.....	6
Figura 2-Estrutura molecular do corante Turquesa Direto.....	7
Figura 3- Formatos possíveis de isoterma de adsorção.....	9
Figura 4- Espectros de FTIR que mostra uma comparação entre os biossorbentes 4, B-Oxi e B-SS.....	24
Figura 5- Esquema de preparo dos biossorbentes modificados.....	27
Figura 6- Orientação de surfactantes sobre a superfície de um material.....	28
Figura 7- Aspectos visuais dos biossorbentes .....	29
Figura 8- Comparação dos espectros de FTIR dos biossorbentes modificados com o biossorbente B-Oxi.....	30
Figura 9- Fotografias das gotas de água sobre a superfície dos diferentes biossorbentes avaliados.....	31
Figura 10- Gráficos de PCZ dos biossorbentes (a) B-OXi, (b) B-CTAB,(c) B-DTAB e (d)B-SDS.....	33
Figura 11- Remoção do corante TD em diferentes valores de pH. ....	34
Figura 12- Estudo do efeito de pH e da presença de surfactantes sobre o espectro UV-Vis do corante. ....	37
Figura 13- Curvas cinéticas experimentais de adsorção de TD para os biossorbentes (a) B-CTAB e (b) B-DTAB. ....	38
Figura 14- Isotermas experimentais de adsorção dos biossorbentes (a) B-CTAB e (b) B-DTAB. ....	40
Figura 15- Agregados de TD-CTAB precipitados. ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Informações do corante Turquesa direto. ....	7
Tabela 2-- Materiais utilizados nos experimentos .....	18
Tabela 3- Porcentagens de remoção do corante TD em pH da solução, sem ajuste, e em pH=3. .....	25
Tabela 4- Ângulo de contato para os diferentes biossorventes, utilizando água como solvente. .....	31
Tabela 5- Parâmetros cinéticos de adsorção de TD em B-DTAB e B-CTAB, em pH 6,00 e 25,0°C.....	39
Tabela 6- Parâmetros isotérmicos de adsorção de TD em B-DTAB e B-CTAB, em pH 6,00 e 26,0°C.....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>A indústria têxtil no Brasil.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2</b>	<b>Corantes.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Estrutura e classificação dos corantes .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Corantes diretos.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Ftalocianinas .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Turquesa Direto.....</b>	<b>6</b>
<b>2.4</b>	<b>Adsorção .....</b>	<b>7</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Isotermas de adsorção .....</b>	<b>8</b>
<b>2.4.1.1</b>	<b>Modelo de Langmuir .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4.1.2</b>	<b>Isoterma de Freundlich .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.2.1</b>	<b>Modelo de pseudoprimeira ordem .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4.2.2</b>	<b>Modelo de pseudosegunda ordem .....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.2.3</b>	<b>Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5</b>	<b>Banana .....</b>	<b>14</b>
<b>2.6</b>	<b>Aplicações da casca de banana como bioissorvente .....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1.</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2</b>	<b>Obtenção e pré-tratamento da biomassa.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>Avaliação da capacidade adsortiva da biomassa pré-tratada .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4</b>	<b>Modificação do bioissorvente com o uso de surfactantes.....</b>	<b>19</b>
<b>3.5</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>19</b>

3.6	Ângulo de contato .....	20
3.7	pH no ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	20
3.8	Estudos de adsorção .....	20
3.8.1	Efeito de pH.....	20
3.8.2	Alterações no espectro do corante.....	21
3.8.3	Cinética de adsorção.....	21
3.8.4	Isotermas de adsorção .....	21
3.8.5	Determinação da quantidade adsorvida e porcentagem de remoção .....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
4.1	Preparo dos bioissorventes .....	23
4.2	Determinação da condição de tratamento para modificação do bioissorvente....	25
4.3	Produção e caracterização dos bioissorventes modificados.....	26
4.3.1	Modificação do bioissorvente B-Oxi .....	26
4.3.2	Caracterização dos materiais modificados.....	29
4.3.2.1	Espectro no infravermelho com transformada de Fourier.....	29
4.3.2.2	Ângulo de contato .....	31
4.3.2.3	pH no ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	32
4.4	Efeito do pH .....	34
4.5	Alterações no espectro do corante.....	36
4.6	Cinética de Adsorção.....	38
4.7	Isotermas de adsorção .....	39
4.8	Observações.....	41
5	CONCLUSÃO.....	43
6	REFERÊNCIAS .....	44

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a manutenção da vida no planeta, sendo denominada como solvente universal dada a sua capacidade de dissolver as mais diferentes substâncias. Devido a essa propriedade, ela é utilizada em diversas atividades econômicas e produção de bens. Apesar de sua importância, esse recurso com qualidade para consumo é escasso, em especial pelo impacto que as atividades industriais têm sobre a disponibilidade desse recurso, uma vez que muitos dos processos da cadeia produtiva demandam de muita água para sua manutenção (RIBEIRO *et al.* 2012).

A indústria têxtil é um dos setores produtivos que mais utiliza desse recurso em sua cadeia produtiva, desde a fiação até o acabamento do tecido. Como consequência do alto consumo de água, tem-se a liberação de volumes consideráveis de efluentes contendo uma alta carga de compostos orgânicos, sais, ácidos, oxidantes, detergentes, sólidos em suspensão, corantes, entre outros. Dentre eles, os corantes merecem destaque, sendo que a maioria desses compostos utilizados pela indústria é de origem sintética e são planejados para serem resistentes a degradação química, luminosa, enzimática, além da alta estabilidade térmica, tornando essas substâncias difíceis de sofrerem biodegradação (MELLO *et al.*, 2013).

Diante do potencial risco ambiental oferecido pelo descarte inadequado de efluentes de indústrias têxteis, leis e regulamentos ambientais rígidos regem o descarte desses resíduos, dentre os quais se faz necessário a completa eliminação da coloração e da matéria orgânica presente no efluente. Assim, é necessária a implantação de unidades de tratamento com procedimentos mais complexos e caros como floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química, combinados ou não com o tratamento biológico (DE OLIVEIRA, 2016).

Uma alternativa viável para o tratamento dos efluentes têxteis se dá pelo uso de biossorventes, que podem atuar como adsorventes eficientes e alternativos em relação ao carvão ativado, material eficiente, mas de alto custo. Os biossorventes, por outro lado, são economicamente mais baratos, visto que são produzidos a partir de biomassa ou resíduos agroindustriais, que são abundantes e que possuem pouco ou nenhum valor agregado.

Um desses resíduos gerados abundantemente no Brasil são as cascas de banana, que sem destinação apropriada, acabam se tornando fontes de poluição, visto que o grande acúmulo de matéria orgânica leva à proliferação de microrganismos e vetores de doenças, além da geração de lixiviado que pode contaminar o lençol freático. Para melhor do nosso

conhecimento, apesar de já existirem trabalhos na literatura avaliando a utilização desses resíduos para adsorção de corantes, ainda não são conhecidos métodos de modificação desses materiais que permitam explorar sua eficiência na remoção de corantes aniônicos em condições de pH menos drásticas.

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da casca de banana modificada com os surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio, brometo de dodeciltrimetilamônio e dodecilsulfato de sódio no desenvolvimento de biossorventes eficientes aplicados na remoção do corante Turquesa Direto em matrizes aquosas.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 A indústria têxtil no Brasil

O setor têxtil é um dos mais importantes seguimentos da indústria no Brasil, ocupando atualmente a 5ª posição de maior indústria têxtil do mundo e a 4ª no segmento de vestuários. É o segundo setor que mais emprega pessoas, com 1,5 milhão de empregos diretos e 8 milhões de indiretos, representando 11% dos empregos da indústria de transformação e perdendo apenas para a indústria alimentícia. Em 2019, foram produzidos 2,04 milhões de toneladas de têxteis e 9,04 bilhões de peças de roupa, gerando um faturamento de R\$ 185,7 bilhões, que corresponde a 6,6% do faturamento industrial brasileiro (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE GOIÁS, 2018; ABIT, 2019).

Destaca-se, entretanto, que o setor industrial tem um consumo aproximado de 17% de todo o volume de água captada, com destaque para a indústria têxtil, que utiliza este recurso em todos os seus processos, desde a fiação até a confecção. De Almeida, Dilarri e Corso (2019) relatam que o maior consumo de água ocorre nas etapas de tingimento e acabamento, o que gera em torno de 50 a 100 L de efluente por quilo de material produzido.

O efluente gerado pela indústria têxtil está entre os que mais poluem os corpos hídricos, devido à alta concentração de matéria orgânica, sólidos em suspensão e, em especial, a presença de resíduos coloridos da etapa de tingimento. A coloração intensa destes efluentes se dá pela presença de corantes que não foram completamente fixados às fibras têxteis, sendo estimado que cerca 20% dos corantes utilizados no processo são descartados diretamente nesses efluentes (ANDRADE, 2003; HONORATO *et al.*, 2015).

Estão presentes nestes efluentes muitos compostos estáveis e de baixa biodegradabilidade, tais como aditivos e corantes. Além da toxicidade, os contaminantes contidos nesses efluentes dificultam a oxigenação da água, reduzem a penetração da luz devido a coloração escura, ocasionando a redução da atividade fotossintética e consequente eutrofização destas matrizes aquosas (LEÃO *et al.*, 2002; HASHEMIAN, ARDAKANI, SALEHIFAR, 2013).

## 2.2 Corantes

O tingimento de fibras é uma atividade que é realizada pelos seres humanos há mais de 4000 anos. Nos primeiros séculos, os pigmentos e corantes utilizados no tingimento eram todos de origem natural, sendo derivados de vegetais, animais e minerais, como o corante índigo, que é extraído das plantas *Isatis tinctoria* e *Indigofera tinctoria* (BENKHAYA, RABET e EL HARFI, 2020).

No ano de 1856, William H. Perkin, químico inglês, sintetizou o primeiro corante artificial, a mauveína, enquanto buscava por uma rota para a síntese da quinina. A partir da descoberta de Perkin, diversos outros corantes foram sintetizados em variada gama de cores e, sobretudo, em grande quantidade, modificando por completo a indústria de tingimento (DANTAS, 2020).

Atualmente, estão registrados no *Colour Index* mais de 100 mil corantes, dos quais, há cerca de 2 mil tipos de corantes sintéticos e naturais disponíveis e que são utilizados por diferentes seguimentos industriais, como é o caso das indústrias de cosméticos, papel, couro, impressão, alimentícia e, em especial, a têxtil. Estima-se que a produção mundial anual de corantes sintéticos seja de  $7 \times 10^5$  a  $1 \times 10^6$  toneladas e desse montante, 70% são destinados à indústria têxtil (ZANONI & YAMANAKA, 2016; CHOWDHURY *et al*, 2020).

Os corantes e pigmentos são substâncias naturais ou sintéticas, de origem orgânica ou inorgânica, que apresentam coloração intensa e capacidade de conferir cor a um substrato por meio da absorção seletiva de luz na região do espectro visível e reflexão da radiação complementar (ZANONI & YAMANAKA, 2016). Embora as palavras corante e pigmento sejam tratadas como sinônimos, há características que os diferem:

Os pigmentos mantêm seu estado particulado ou cristalino durante a aplicação, necessitando de um veículo para que ocorra a sua dispersão, como por exemplo o uso de um polímero em tintas. Em contrapartida, os corantes podem ser dissolvidos diretamente em um meio líquido e aplicados diretamente em diversos substratos, desde que apresente afinidade matriz a ser colorida (UDAY, BANDYOPADHYAY & BHUNIA, 2016).

A capacidade de absorver a radiação eletromagnética está diretamente relacionada à estrutura do corante, permitindo a classificação dessas espécies químicas em diferentes grupos. É também a estrutura do corante que determina a capacidade de interação com o material no qual ele vai ser fixado. A seção seguinte detalha algumas dessas especificidades estruturais dos corantes e suas classificações.

### 2.2.2 Estrutura e classificação dos corantes

As estruturas químicas dos corantes podem ser divididas duas partes principais responsáveis pela absorção de radiação visível: os grupos cromóforos e os grupos auxocromos. Os grupos cromóforos são aqueles responsáveis pela coloração observada. Esses grupos contêm heteroátomos como N, O e S e podem incluir grupos químicos como nitro ( $-\text{NO}_2$  ou  $-\text{NO}-\text{OH}$ ), azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$  ou  $-\text{N}-\text{OH}$ ), tiocarbonil ( $-\text{C}=\text{S}$ ), carbonil ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ou conter duplas ligações entre átomos de carbono ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) (BENKHAYA, RABET e EL HARFI, 2020).

Os grupos cromóforos determinam diferentes classes de corantes baseados na sua estrutura, ao qual incluem os corantes azo, antraquinona, indigóide, sulfurosos, nitro, nitrosos, ftalocianinas, entre outros. Além da classificação com base na estrutura, é possível classificar os corantes com base em seus métodos de aplicação, como os corantes reativos, dispersos, ácidos, básicos, de cuba e diretos (GURSES *et al*, 2016).

Os grupos auxocromos são responsáveis pela fixação das moléculas dos corantes às fibras do tecido, além de poder modificar a intensidade ou a coloração observada. Os auxocromos podem apresentar caráter ácido ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{HSO}_3$  e  $-\text{OH}$ ) ou básico ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  e  $-\text{NR}_2$ ) (BENKHAYA, RABET e EL HARFI, 2020; ARDILA-LEAL *et al*, 2021).

### 2.2.3 Corantes diretos

Os corantes diretos são fortemente hidrossolúveis, apresentam uma grande estrutura molecular linear, grande massa molecular e sistema altamente conjugado. São corantes aniônicos utilizados no tingimento de fibras celulósicas, seda e couro, sendo aplicados em banhos aquosos contendo um eletrólito (Li & CHEN, 2021).

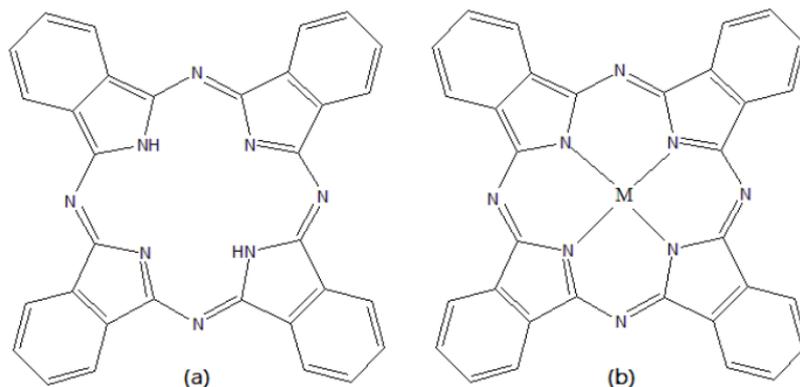
Pertencem a essa classe os corantes poliazos, junto com alguns estibenos, ftalocianinas e oxazinas. Essas substâncias se unem as fibras têxteis por meio de ligação de hidrogênio e força de Van der Waals.

### 2.2.4 Ftalocianinas

As ftalocianinas são compostos sintéticos policíclicos aromáticos formadas por quatro unidades isoindólicas unidas por átomos de nitrogênio (Figura 1). Em geral são moléculas

planares com alta conjugação eletrônica e, conseqüentemente, apresentam intensa absorção de radiação na região do ultravioleta e do visível, apresentando uma banda larga em 350 nm e duas ou mais bandas na região do espectro entre 600 e 750 nm, produzindo uma coloração variando entre azul e verde intensa (DE OLIVEIRA, 2015).

Figura 1-Estrutura geral dos ciclos (a) ftalocianínicos e uma (b) metaloftalocianina.



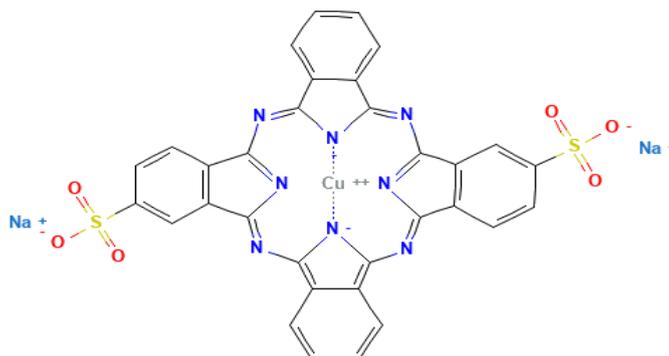
Fonte: LAUERMANN (2019).

As ftalocianinas não substituídas possuem dois átomos de hidrogênio ocupando o anel central e têm como características principais a alta estabilidade química e térmica além da baixa solubilidade em água e em muitos solventes orgânicos. A estrutura das ftalocianinas pode ser quimicamente modificada por meio da inserção de um íon metálico ao anel central (FIGURA 1), além de ser possível acrescentar grupos substituintes às periferias da molécula a fim de se alterar a solubilidade do composto (LAUERMANN, 2019).

### 2.2.5 Turquesa Direto

O Turquesa Direto (TD) é um corante aniônico pertencente a classe das ftalocianinas metaladas e é amplamente utilizado pela indústria no tingimento de algodão, viscose, seda e papel. Possui em sua estrutura um átomo de cobre no anel central e dois grupos sulfônicos ligados às cadeias aromáticas periféricas (FIGURA 2). As informações disponíveis para o corante Turquesa Direto estão expressas na Tabela 1.

Figura 2-Estrutura molecular do corante Turquesa Direto.



Fonte: PUBCHEM (s.d.).

Tabela 1- Informações do corante Turquesa direto.

<b>Fórmula</b>	$C_{32}H_{14}O_6N_8S_2CuNa_2$
<b>Massa molar</b>	780,16 g mol <sup>-1</sup>
<b>Nº CAS</b>	1330-38-7
<b>C.I.</b>	74180

Fonte: Do autor (2021).

## 2.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno superficial caracterizado por uma transferência seletiva e espontânea de espécies químicas contidas em uma fase para uma interface. Quando essa espécie se encontra numa fase fluida (líquido ou gás) que está em contato com uma fase sólida, possibilita-se a separação delas do meio em que se encontram, o que tem potencial para aplicações do ponto vista de remediação ambiental. No processo adsorativo, a espécie química adsorvida é denominada adsorvato e o material sólido, é o adsorvente (COELHO, 2006; ATKINS & DE PAULA, 2008).

Como o adsorvato se transfere para a interface adsorvente-fase fluida, é possível dizer que quanto maior a área superficial específica do material, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além da área de superfície, a capacidade adsorativa do adsorvente está relacionada a fatores como a concentração de adsorvato, o pH da fase líquida, temperatura, força iônica do meio, natureza química do adsorvato, tempo de contato e, pressão (MELLO *et al.*, 2013).

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção é um processo espontâneo, isto é, a variação de energia livre de Gibbs é negativa ( $\Delta G < 0$ ). Como a variação de entropia de

adsorção é geralmente negativa, resulta que o processo de adsorção é entalpicamente dirigido, especialmente para adsorção de gases em sólidos (MILHOMEM, 2018).

De acordo com a natureza da interação envolvida entre o adsorvente e o adsorvato, é possível classificar a adsorção em duas categorias: adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). A fisiossorção é geralmente atribuída às forças de van der Waals entre o adsorvato e grupos de átomos que compõem a superfície do adsorvente, ou seja, as espécies adsorvidas encontram-se fracamente ligadas à superfície. Uma característica da adsorção física é a não especificidade, ocorrendo em toda a superfície adsorvente. Termodinamicamente, a energia liberada na fisiossorção está na mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação, ou seja, é um processo geralmente reversível (PORPINO, 2009; ATKINS e DE PAULA, 2008).

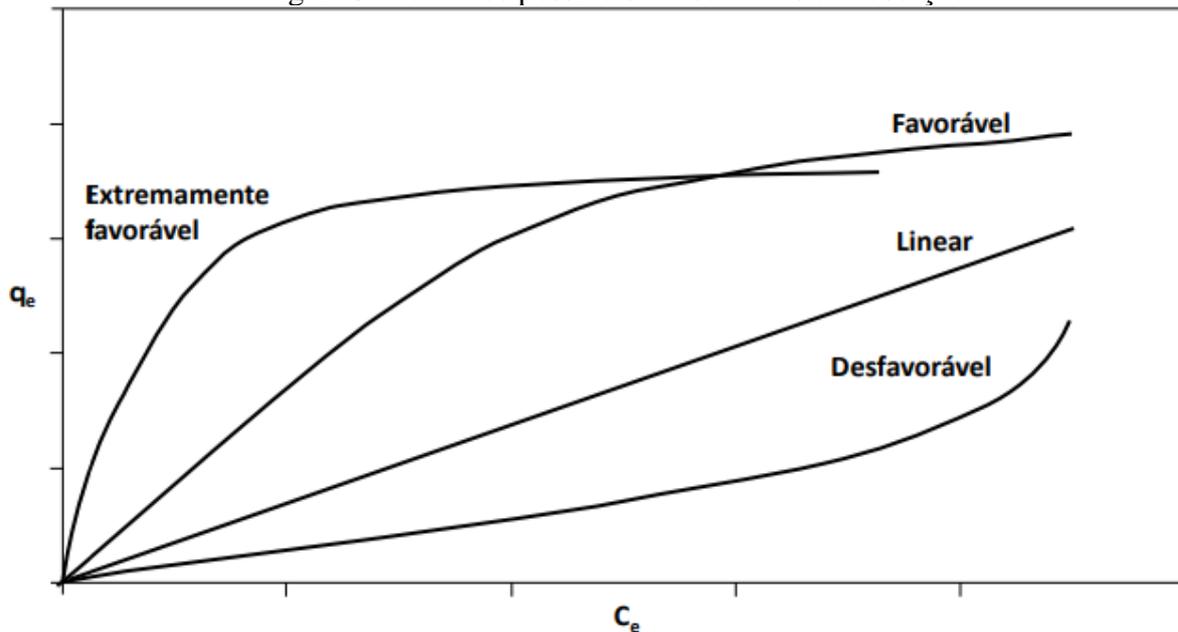
A quimiossorção é altamente específica e ocorre quando adsorvato une-se à superfície do material adsorvente por meio de ligações químicas, ocasionando a formação de uma monocamada sobre a superfície. Além disso, a variação de entalpia de adsorção é consideravelmente superior àquela da adsorção física, estando na mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química. Além disso, em muitos casos esse tipo de adsorção é irreversível e difícil de realizar a separação do adsorvato da superfície adsorvente (ALMEIDA, 2010; ATKINS e DE PAULA, 2008).

#### **2.4.1 Isotermas de adsorção**

A isoterma de adsorção, segundo Andia (2009, p. 45) é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração superficial de adsorvato sobre as partículas adsorventes a uma dada temperatura. Em outras palavras, as isotermas de adsorção são equações matemáticas que relacionam a capacidade de adsorção do adsorvato ( $q_e$ ), em determinadas condições experimentais, e a concentração de adsorvato remanescente em solução ( $C_e$ ) (CARMO, 2013).

O formato da isoterma de adsorção em sistemas do tipo líquido-sólido depende da natureza do adsorvente e do adsorvato, o que possibilita a obtenção de informações sobre o mecanismo envolvido no processo adsorptivo, como mostra a Figura 3.

Figura 3- Formatos possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014).

A isoterma linear mostra que a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente é proporcional à concentração do adsorvato no equilíbrio. As isotermas favorável e extremamente favorável informam que a massa de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio de adsorvato. A isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é independente da concentração de adsorvato no equilíbrio e que a quantidade de adsorvato retida é muito baixa, mesmo em altas concentrações de equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Existem inúmeros modelos de isotermas de adsorção, cada um dos quais com suas próprias teorias e equações, que buscam explicar os dados experimentais e trazer ideias sobre os possíveis mecanismos de adsorção. Dentre eles destacam-se os modelos de Langmuir e Freundlich.

#### 2.4.1.1 Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada, sendo amplamente utilizada para modelar processos adsorptivos de corantes sobre superfícies sólidas. (SONAI, 2012).

Para isso, o modelo de Langmuir (1918) baseia-se na hipótese que as moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados, ocorrendo exclusivamente a formação de uma monocamada em superfície homogênea. Ou seja, cada sítio do adsorvente pode acomodar apenas uma única molécula/ íon de adsorvato e todos os sítios são energeticamente idênticos, envolvendo a mesma variação de entalpia de adsorção. Por fim, a interação entre as espécies adsorvidas é desprezível.

A equação que descreve a isoterma de Langmuir é representada pela equação 2.1,

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{equação 2.1})$$

em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Invertendo-se a equação 1 e multiplicando-a por  $C_{eq}$ , obtém-se a forma linearizada da equação de Langmuir, como mostra a equação 2:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (\text{equação 2.2})$$

Considerando  $C_{eq}/q_e$  e  $C_{eq}$  como variáveis dependente e independente, respectivamente, é possível obter os valores de  $K_L$  e  $q_{max}$  por regressão linear em um gráfico  $C_{eq}/q_e$  versus  $C_{eq}$ . Nesse caso,  $1/(K_L q_{max})$  é o coeficiente linear e  $1/q_{max}$  é o coeficiente angular da reta (FURLAN, 2008).

#### 2.4.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo de isoterma empírico que descreve o equilíbrio em sistemas não ideais de superfícies heterogêneas. Este modelo de isoterma assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com a concentração do adsorvato em uma taxa que depende de um fator exponencial sendo que, matematicamente, a adsorção pode ocorrer infinitamente (AMORIN, 2019; ROYER, 2008). O modelo de isoterma de Freundlich é descrito pela equação 2.3:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{equação 2.3})$$

em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_f$  é a constante de Freundlich, associado à capacidade de adsorção do sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$  está relacionado a intensidade de adsorção.

A equação linearizada de Freundlich é dada pela equação 2.4:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (\text{equação 2.4})$$

O modelo de Freundlich é muito utilizado para a representação de dados experimentais de adsorção em fase líquida (ANTUNES, 2018).

Quando o parâmetro  $n$  é igual a 1 na equação 2.3, a isoterma de Freundlich se reduz ao modelo linear, em que o processo de sorção é muitas vezes associado a mecanismos que envolvem partição de fase.

#### 2.4.2 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção compõem uma etapa fundamental na avaliação de possíveis materiais adsorventes, pois auxiliam na descrição da velocidade de remoção de adsorvato da fase fluida (SILVA, 2015).

O processo adsorativo em sólidos porosos pode ser descrito em três etapas: a primeira corresponde a transferência de massa de adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é caracterizada pela difusão interna do adsorvato até os sítios de sorção; a etapa final corresponde a própria sorção (LARGITTE E PASQUIER, 2016).

Diversos modelos cinéticos têm sido utilizados para descrever os mecanismos de controle do processo adsorativo como, reação química, controle de difusão e transferência de massa. Porém, os modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem (HO & MACKEY, 1999) são os mais utilizados. Porém, pode não ser possível obter os mecanismos controladores da adsorção pelos modelos cinéticos citados, nesse caso, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963) pode ser utilizado (DA ROCHA, 2012).

### 2.4.2.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Por meio da expressão cinética de pseudoprimeira ordem proposta por Lagergren (1898), é possível determinar a velocidade de adsorção para sistemas líquido/sólido e se baseia na capacidade do sólido. Este modelo é amplamente utilizado para descrever a adsorção de um adsorvato em uma solução aquosa (OLIVEIRA, COELHO & MELO, 2018). Nesse modelo, a velocidade de remoção do adsorvato com tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no sólido, como é apresentado na equação 2.5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{equação 2.5})$$

em que  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Integrando-se a equação x.4 e aplicando-se as condições de contorno,  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , obtém-se a equação 2.6:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (\text{equação 2.6})$$

Que também pode ser expressa em sua forma linear, como é apresentado na equação 2.7:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{equação 2.7})$$

Os valores da constante  $k_1$  e de  $q_e$  podem ser determinados por meio do gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ . Normalmente, o modelo de pseudo-primeira ordem não adequa bem em todo o período de adsorção, sendo aplicável nos primeiros 20-30 minutos do processo de sorção (NCIBI *et al.*, 2008).

Observa-se que o setor agrícola brasileiro tem desenvolvido de modo acelerado nas últimas décadas, e como consequência desse crescimento há a grande geração de resíduos ocasionada pelo descarte de cultivares por razões diversas. Estes resíduos apresentam um alto

potencial para a produção de adsorventes alternativos, conhecidos como biossorventes, que são produzidos a partir de biomassa residual com baixo ou nenhum valor agregado (OLIVEIRA, 2016).

#### 2.4.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1999) baseia-se também na capacidade de sorção do adsorvente. O modelo prevê o comportamento em toda a área de estudo, além de indicar um processo adsorptivo químico e de taxa controlada (SILVA, 2015). A equação 2.8 representa o modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{equação 2.8})$$

em que  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Da mesma forma que o modelo anterior, integrando-se a equação 2.8 e aplicando-se as condições de contorno,  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , obtém-se a equação 2.9:

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (\text{equação 2.9})$$

Linearizando a equação 2.9, tem-se a equação 2.10:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{equação 2.10})$$

Os valores da constante  $k_2$  e de  $q_e$  podem ser determinados por meio do gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$ . Se o modelo de pseudo-segunda ordem se aplicar ao caso de estudo, o gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 2.4.2.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris (1963) diz que se a difusão intrapartícula for fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. O modelo pode ser definido pela equação 2.11:

$$q_t = K_{dif}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{equação 2.11})$$

em que  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_{dif}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Pode-se obter os valores de  $K_{dif}$  e  $C$  por meio dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da equação da reta do gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Os valores de  $C$  fornecem uma previsão da espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for maior o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (DA ROCHA *et al.*, 2012)

## 2.5 Banana

A banana é uma fruta tropical pertencente à ordem *Zingiberales*, à família *Musaceae* e ao gênero *Musa*, e é uma das frutas mais consumidas mundialmente. O Brasil se sagra como um dos principais produtores e exportadores da fruta, produzindo anualmente 6,7 milhões de toneladas em 469,5 mil hectares, gerando R\$ 8,1 bilhões (VILLA VÉLLEZ, 2011; BAPTISTELLA, COELHO E GHOBRI, 2019).

A fruta é a segunda mais consumida no país, perdendo apenas para a laranja, e é utilizada na alimentação humana e animal. Em média, a casca corresponde de 30 a 40% do peso da fruta madura e é uma biomassa que não é aproveitada pela indústria, sendo descartada como um resíduo do processamento (ALBARELLI *et al.*, 2011).

O grande volume de cascas de banana sem destinação apropriada, acaba tornando-a um potencial poluidor, visto que o grande acúmulo de matéria orgânica propicia a proliferação de microrganismos e vetores de doenças, além da geração de lixiviado que pode contaminar o lençol freático (SANTANA, DOS SANTOS e RESENDE, 2020).

Nesse sentido, a aplicação das cascas de banana como bioissorventes se apresenta como alternativa viável para a destinação apropriada deste resíduo, possibilitando a redução da quantidade de material descartado e agregação de valor ao material.

## 2.6 Aplicações da casca de banana como bioissorvente

O estudo Singh, Parveen e Gupta (2018), objetivou o uso da casca de banana em pó como bioissorvente para a remoção do corante Rodamina-B em solução aquosa. Os estudos adsorptivos foram realizados em batelada, utilizando 30 mL de solução do corante na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e as amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis.

Os autores obtiveram que a remoção do corante Rodamina-B em diferentes valores de pH sobre a superfície do bioissorvente teve variações sutis, sugerindo que a adsorção do corante é independente do pH da solução. A massa de 0,3 g de bioissorvente e tempo de contato de 60 minutos apresentaram a maior remoção do corante, com máximo de 81,07%. O aumento da temperatura do sistema desfavoreceu a adsorção do corante, indicando a natureza exotérmica do processo. Os resultados experimentais foram adequados para os modelos de Freundlich e Langmuir, porém o modelo que melhor se ajustou ao processo, em todas as temperaturas, foi o de Langmuir, com altos valores de R<sup>2</sup>.

No estudo de do Nascimento *et al.* (2015), foram utilizados cascas de banana (CB) e o mesocarpo do coco verde (MCV) para a remoção dos corantes aniônicos Remazol Amarelo Ouro (RAO), Cinza Reativo (CR) e Turquesa Reativo (TR) na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Os estudos foram realizados em banho batelada e as amostras analisadas em espectrofotômetro UV-Vis.

O PCZ para CB foi de 5,0 e para o MCV foi de 7,0. A melhor condição para adsorção em ambos bioissorventes foi em pH 2,0, observando que em pH mais altos a adsorção ocorre em menor extensão devido a repulsão eletrostática. No estudo da concentração de adsorvente, em todos os casos, a maior concentração teve a melhor porcentagem de remoção. A remoção dos corantes RAO, CR e TB foi de 70,2, 75,4, 100 % para a CB e 94,9, 100 e 96,6% para o MCV.

Nos estudos cinéticos, observou-se que em aproximadamente 30 minutos, a maioria do corante havia sido adsorvida pelos bioissorventes. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste apenas para o sistema RAO/MCV. Para os outros sistemas, não foi observado diferença significativa entre os modelos cinéticos. Os dados isotérmicos

experimentais foram analisados pelo modelo de Freundlich e Langmuir, sendo que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para o sistema RAO/MCV e não houve diferença estatística entre os outros sistemas.

Ahmed e Majewska-Nowak (2020) estudaram o uso dos pós de casca de banana (PCB) e de bagaço de cana (PBC) para remoção do corante reativo Eurozol Navy Blue (ENB) de soluções aquosas. A remoção do corante foi rápida até 60 minutos para ambos os biossorventes, atingindo o estado de equilíbrio. Em uma dose igual a  $1\text{g L}^{-1}$  apresentou a melhor eficiência de remoção em ambos biossorvente, com 72 e 70% de remoção para PCB e para o PBC. A mistura de biossorventes também foi avaliada e obteve-se uma remoção de 68%.

A capacidade adsorptiva dos biossorventes quase dobrou com o aumento da concentração de 50 para  $100\text{ mg L}^{-1}$ . A máxima eficiência de remoção obtida foi de 73% para PCB e 70% para PBC em ambas as concentrações. A velocidade de 160 rpm apresentou o melhor resultado para ambos os casos. As temperaturas altas do sistema diminuíram a remoção do corante ENB, sendo a adsorção favorecida nas temperaturas de 25 e 30 °C.

Houve um aumento da remoção do corante até pH 7, porém pH mais altos desfavoreceram a remoção do corante. Os PCZs obtidos para PCB e PBC foram de 5,9 e 5, respectivamente. As isotermas experimentais foram avaliadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, onde os ajustes foram sutilmente melhores para o modelo de Langmuir.

Mondal e Kar (2018) avaliaram o potencial da casca de banana para a remoção do corante Vermelho do Congo (VC) de soluções aquosas. Os materiais foram caracterizados pelo PCZ, MEV e por FTIR e os experimentos foram realizados em batelada. O PCZ obtido para a casca de banana foi de 5,9. As análises por FTIR revelaram a presença de bandas intensas de estiramento vibracional O-H (correspondente a celulose, pectina, água adsorvida, hemiceluloses e lignina), bandas de estiramento C=C (atribuída a anéis aromáticos na lignina), bandas vibração C-H de grupos alifáticos e aromáticos e bandas de estiramento vibracional de ligação C-O de ácidos carboxílicos e álcoois.

A remoção do corante VC foi favorecida em baixas concentrações, porém em altas concentrações o biossorvente volta a remover maiores quantidades do corante. A remoção do corante foi mais eficiente em pH 10. A dose de adsorvente de  $1,5\text{g}/80\text{ mL}$  apresentou a maior eficiência de remoção do corante. No tempo de 90 minutos houve remoção de 75% do corante, sem aumento após essa condição. A velocidade de agitação de 200 rpm favoreceu a

remoção de 75,40% do corante VC da solução. A temperatura de 40 °C favoreceu a remoção de 75,40% da solução.

A isoterma foi avaliada segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, e obteve-se um melhor ajuste com a isoterma de Langmuir. A cinética de adsorção foi avaliada segundo os modelos de pseudo- primeira e pseudo-segunda ordem, e obteve-se que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais.

Amel, Hassena e Kerroum (2012) estudaram a biossorção de Azul de Metileno sobre a casca de banana *in natura* e modificada com hidróxido de sódio. No valor de pH igual a 2 a adsorção de AM não foi tão significativa quanto em pH 4-10, onde houve remoção de quase 100% do corante da solução. Para o efeito da concentração inicial o biossorvente modificado atingiu a remoção máxima (98,54%) com a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> e manteve-se constante até 100 mg L<sup>-1</sup>. Já o biossorvente *in natura*, removeu 93,44% do corante em 25 mg L<sup>-1</sup> e teve um considerável decréscimo da quantidade adsorvida até 100 mg L<sup>-1</sup>.

A cinética de adsorção foi avaliada segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem para ambos os biossorventes. O modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. As isotermas de adsorção foram avaliadas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os resultados apontaram que o biossorvente *in natura* se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, enquanto o biossorvente modificado se ajustou ao modelo de Freundlich.

A análise de FTIR dos dois biossorventes mostraram uma banda intensa correspondente a estiramento vibracional O-H (presente na celulose, pectina, água adsorvida, hemicelulose e lignina), uma banda de estiramento C=C (atribuída a presença de anéis aromáticos na lignina), vibrações de vibração no plano característica de C-H de grupos alifático e aromático e vibrações de estiramento característica de ácidos carboxílicos e álcoois.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

A Tabela 2 contém os reagentes usados neste trabalho. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação posterior. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada.

Tabela 2-- Materiais utilizados nos experimentos

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Turquesa direto	C <sub>32</sub> H <sub>14</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	-	Quimifisa
Ácido Clorídrico	HCl	37,2%	Sigma- Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	98%	Synth
Brometo de Cetiltrimetilamônio	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	98%	-
Brometo de Dodecilamônio	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> BrN	99%	-
Dodecilsulfato de sódio	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	99%	-
Cloreto de sódio	NaCl	99,8%	Synth

Fonte: Do autor (2021).

#### 3.2 Obtenção e pré-tratamento da biomassa

Para o preparo dos bio sorventes, utilizou-se a banana (*Musa* spp.) da variedade nanica (Haploide AAB) que foi obtida em um comércio local do município de Lavras, Minas Gerais.

As cascas foram previamente separadas da polpa, cortadas em pedaços de aproximadamente 3 cm e lavadas com água corrente em abundância a fim de remover partículas e substâncias solúveis retidas sobre a superfície do material. A biomassa limpa foi então submetida a três métodos diferentes para preparo do bio sorvente: i) Biomassa seca ao sol: As cascas foram lavadas com cerca de 5 L de solução 1% (V/V) de hipoclorito de sódio, enxaguada, colocada em um recipiente e posta para secagem ao sol, no fotoperíodo das 7h às 18h, por 3 dias. Então, o material foi disposto em um refratário e levado para finalização da secagem em estufa a 60 °C por 72 h; ii) Biomassa oxidada à sombra: As cascas de banana foram colocadas em um recipiente e cobertas com um tecido para permitir a circulação de ar, permanecendo à sombra por 1 dia. Após este período, o material foi colocado em um refratário e levado para secagem em estufa a 60 °C por 72 h e iii) Biomassa fresca: A casca de

banana foi colocada em um refratário e levada para secagem em estufa a 60 °C por 72 h. Os biossorvente submetidos aos tratamentos i, ii e iii foram denominados BSS, B-OXI e BMF.

As biomassas secas foram trituradas em um liquidificador, peneiradas, maceradas com almofariz e pistilo cerâmicos e armazenadas em recipientes fechados para ensaios posteriores.

### **3.3 Avaliação da capacidade adsortiva da biomassa pré-tratada**

Para definir melhor o tratamento da biomassa previamente aos processos de modificação da biomassa, os ensaios adsortivos foram conduzidos pela dispersão de 25,0 mg dos biossorventes em 25,00 mL de uma solução 10,0 mg L<sup>-1</sup> do corante turquesa direto, em pH igual a 3,00, pelo período de 1 hora e agitação de 100 rpm.

A mistura foi então centrifugada e o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Vis na região do visível. Os experimentos foram realizados em duplicata.

### **3.4 Modificação do biossorvente com o uso de surfactantes**

O B-Oxi foi modificado com os surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB). Para cada modificação, foram pesados 3,3000 g do biossorvente em um béquer e adicionaram-se 25,00 mL de solução do surfactante na concentração de 0,3 mol L<sup>-1</sup>. Então, cada sistema foi coberto com filme plástico, etiquetado e colocado sob agitação por 24 h. Após este período, os materiais foram filtrados à vácuo e lavados abundantemente com água a fim de remover o excesso de surfactante retido superficialmente. Por fim, cada material foi levado a estufa por 24 h a 80 °C e novamente macerado para desfazer os aglomerados formados. Os materiais obtidos foram denominados B-SDS, B-CTAB e B-DTAB.

### **3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foram obtidos espectros dos biossorventes *in natura* e modificados com surfactante e dos surfactantes para análise da incorporação dos surfactantes na matriz do adsorvente. As análises foram feitas em um espectrofotômetro Varian 600-IR Series no modo ATR. Cada espectro foi obtido na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, em um total de 32 exames.

### **3.6 Ângulo de contato**

Para a aferição do ângulo de contato, pequenas quantidades dos bioissorventes B-Oxi, B-SDS, B-CTAB, B-DTAB foram dispostas sobre uma fita adesiva e pressionados com pistilo para obtenção de uma superfície mais uniforme. Então, sobre cada bioissorvente foi depositado uma gota de 60,0  $\mu\text{L}$  de água, sendo fotografadas com a câmera de um celular Samsung S10 em diferentes intervalos de tempo. As imagens foram tratadas usando o Software ImageJ e os ângulos de contato foram obtidos utilizando-se o ajuste esférico. O experimento foi realizado em triplicata.

### **3.7 pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )**

Para determinação do ponto de carga zero foram misturados 10 mg dos bioissorventes B-CTAB, B-DTAB, B-SDS e B-Oxi com 10,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  em valores de pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) entre 2 e 10. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH e HCl e os experimentos foram feitos em duplicata.

As misturas foram colocadas em agitador orbital por 24h, em temperatura ambiente e o pH final ( $\text{pH}_f$ ) foi aferido com um pHmetro de bancada. Com os valores de pH obtidos, construiu-se o gráfico de  $\text{pH}_0$  versus  $\Delta\text{pH}$  onde o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  corresponde ao intercepto da curva em 0.

### **3.8 Estudos de adsorção**

#### **3.8.1 Efeito de pH**

Para avaliação do efeito de pH sobre a capacidade de remoção dos materiais obtidos, foram misturados 25,0 mg dos bioissorventes B-SDS, B-CTAB ou B-DTAB 25,0 mL de solução de corante 10,0 mg  $\text{L}^{-1}$  com o pH ajustado em aproximadamente 2, 4, 6, 8 ou 10. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH e HCl e os experimentos foram feitos em duplicata. A porcentagem de remoção de TD para cada condição foi determinada como descrito na seção 3.8.5.

### 3.8.2 Alterações no espectro do corante

Para avaliar o efeito dos surfactantes CTAB e DTAB sobre o espectro do corante TD, utilizou-se 25,0 mg de cada biossorbente e 25,0 mL de água com pH ajustado em 2,00 e 4,00. O sistema foi colocado sob agitação por 1 hora e o sobrenadante foi coletado e utilizado para o preparo de uma solução 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Outra solução de corante foi preparada adicionando-se uma alíquota de solução de surfactante a fim de se comparar o efeito sobre as bandas espectrais.

### 3.8.3 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando 25,0 mg dos biossorbentes modificados com CTAB ou DTAB misturado com 25,0 mL de uma solução do corante TD com concentração 10,0 mg L<sup>-1</sup>, em pH igual a 6, a 25 °C. Os sistemas foram colocados sob agitação em uma agitadora orbital a 100 rpm e em tempos pré-determinados (10, 30, 60, 120, 180, 720, 1080 e 1440 min) foram recolhidas alíquotas e centrifugadas para serem analisadas em espectrofotômetro UV-Vis, na região do visível. A quantidade adsorvida de TD para cada tempo de contato foi determinada como descrito na seção 3.8.5. Os experimentos foram realizados em duplicata e os valores reportados são a média dos ensaios.

### 3.8.4 Isotermas de adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção, os sistemas foram preparados misturando-se 25,00 mL de soluções do corante TD nas diferentes concentrações (5, 10, 15, 20, 25, 75, 100, 125, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>) com 25,0 mg de B-CTAB ou B-DTAB. Os sistemas foram levados para agitação por 12 horas, a 100 rpm, em temperatura de 26 °C. Após esse tempo, foram recolhidas alíquotas de cada mistura, sendo centrifugadas em seguida para decantação do material particulado e, por fim, o sobrenadante foi analisado em um espectrofotômetro UV-Vis na região do visível. A quantidade adsorvida de TD para cada tempo de contato foi determinada como descrito na seção 3.8.5.

### 3.8.5 Determinação da quantidade adsorvida e porcentagem de remoção

As concentrações de corante nas soluções analisadas foram determinadas por uma curva analítica preparada nas condições de análise realizadas. A quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada pela equação 3.1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{equação 3.1})$$

em que  $C_i$  é a concentração inicial do corante na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do corante em solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  é o volume de solução (L).

Para a determinação da porcentagem de remoção (%R) do corante do meio foi utilizada a equação 3.2:

$$\frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{equação 3.2})$$

em que  $C_f$  e  $C_i$  são, respectivamente, as concentrações final e inicial de corante na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O corante foi analisado nos comprimentos de onda de 628 e 666 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Preparo dos biossorventes

Após a secagem da biomassa pré-tratada, conforme a descrição do item 3.2, notou-se o surgimento de uma coloração mais escura, que variou de marrom a preto, além do enrijecimento do material. As biomassas fresca (BF) e oxidada (B-OXI) apresentaram um leve odor adocicado característico da banana, enquanto a biomassa seca ao sol (B-SS) não apresentou o odor.

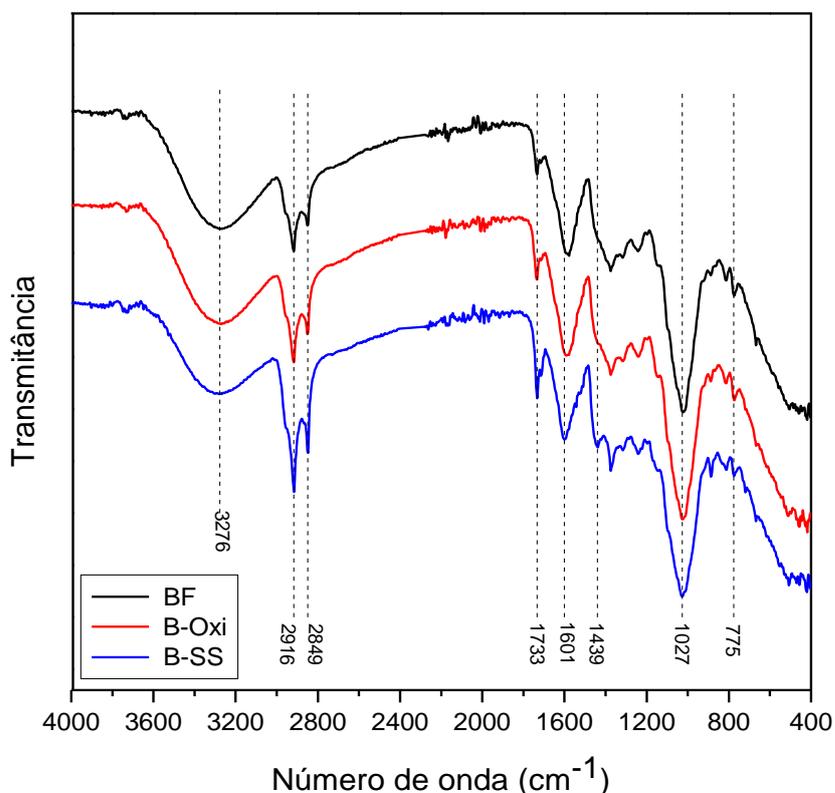
Durante o processo de amadurecimento da fruta, há a produção de compostos voláteis que contribuem para o aroma, como ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, aminas e fenóis, dos quais, os ésteres são os contribuintes mais importantes para o odor da fruta (SILVA, 2013). A biomassa seca ao sol, possivelmente perdeu estes compostos voláteis devido a exposição prolongada às condições ambientais adversas como variação da umidade relativa do ar, exposição a gases atmosféricos, ventos, incidência direta de radiação ultravioleta provinda do sol, entre outros fatores.

Segundo Neris *et al* (2018, p.14), ao longo do amadurecimento da fruta há a conversão de amido em açúcares simples, como glicose, frutose e sacarose. Com o aumento do teor destes açúcares nas cascas e o contato com temperaturas mais elevadas, as reações de Maillard são favorecidas, o que culmina no escurecimento das cascas.

Os biossorventes foram triturados em um liquidificador por 3-5 minutos, porém não atingiram tamanho de partícula satisfatório e precisaram ser macerados em almofariz cerâmico. Notavelmente, durante a maceração, os biossorventes BF e B-OXI formaram aglomerados de material além de apresentarem uma textura oleosa e odor mais intenso de banana.

Para obter informações acerca da composição superficial desses materiais, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo ATR. A Figura 4 apresenta os espectros obtidos para os biossorventes BF, B-OXI e B-SS.

Figura 4- Espectros de FTIR que mostra uma comparação entre os biossorventes 4, B-Oxi e B-SS.



Fonte: Do autor (2021).

Os espectros dos três biossorventes apresentaram muitas semelhanças, com várias das bandas observadas apresentando intensidades similares nos mesmos números de onda. A banda de absorção em  $3276\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxila (O-H) de grupos fenólicos, álcoois e carbonilas presentes nas cascas de banana, além da contribuição das moléculas de água que podem estar adsorvidas no material.

As bandas em  $2916$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico da ligação C-H de alcanos alifáticos de cadeias de celulose e hemicelulose. As bandas em  $1715$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C=O, provavelmente de ácidos carboxílicos protonados e ésteres. Grupos carboxilatos também estão presentes na estrutura dos biossorventes, como pode ser identificado pela presença das bandas intensas de estiramento assimétrico e simétrico destes grupos em  $1590$  e  $1439\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. É interessante observar, entretanto, que a banda de estiramento simétrico é mais intensa, enquanto aquela de estiramento assimétrico é deslocada para maiores números de onda ( $1601\text{ cm}^{-1}$ ) para o B-SS. Ao mesmo tempo, uma maior intensidade da banda em  $1715\text{ cm}^{-1}$  é

observada para esse material. Isso sugere que há uma maior quantidade de grupos carboxílicos na estrutura do B-SS comparada aos demais materiais, provavelmente resultado da oxidação promovida pela lavagem das cascas de banana com a solução de hipoclorito. Esse resultado também é corroborado pela mudança da coloração das cascas de banana que se tornaram marrom-escuras após o processo de lavagem, característica da fruta oxidada. A água da lavagem do material também apresentou coloração amarelada, além de adquirir um aspecto visual leitoso.

A banda em  $1601\text{ cm}^{-1}$  também pode refletir a presença de ligações C=C de compostos aromáticos. As bandas em  $1374\text{ cm}^{-1}$  correspondem a deformação angular dos grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ). A banda em  $1027\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento da ligação C–O–C de éteres e ésteres (ALBARELLI *et al*, 2011; CASTRO *et al*, 2011).

#### 4.2 Determinação da condição de tratamento para modificação do bioissorvente

Para a modificação dos bioissorventes com os surfactantes avaliados nesse trabalho, foram realizados testes preliminares de adsorção do corante TD utilizando as amostras BF, B-Oxi e B-SS. A Tabela 3 apresenta as porcentagens de remoção média de TD obtidas para cada bioissorvente em valores de pH da solução, sem ajuste, e em pH igual a 3,00, utilizando uma concentração inicial de corante de  $10,0\text{ mg L}^{-1}$ .

Tabela 3- Porcentagens de remoção do corante TD em pH da solução, sem ajuste, e em pH=3.

Bioissorvente	%R	
	pH sem ajuste	pH= 3
<b>BF</b>	5,9	71,1
<b>B-Oxi</b>	7,1	75,3
<b>B-SS</b>	6,1	63,8

Fonte: Do autor (2021).

O pH do meio tem influência direta sobre os processos adsortivos, pois altera a carga superficial do adsorvente, bem como a carga e a estrutura do adsorvato, favorecendo ou não a remoção do contaminante da fase (NASCIMENTO *et al*, 2014). Com base nos dados apresentados na Tabela 2, pode-se perceber que em meio ácido a remoção do corante TD foi mais que 10 vezes maior que aquela obtida para os ensaios adsortivos em pH de solução, sem ajuste.

Tal fenômeno pode estar relacionado a natureza dos biossorventes, sugerindo que as superfícies dos materiais estavam negativamente carregadas no valor de pH mais alto. Assim, devido à natureza aniônica do corante, houve repulsão eletrostática ocasionada por cargas de mesmo sinal, prejudicando a adsorção. Com a diminuição do pH do meio, a protonação de alguns dos grupos funcionais superficiais dos materiais foi favorecida, juntamente com contribuição de íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) adsorvidos sobre os biossorvente, carregando positivamente a superfície e favorecendo a adsorção do corante TD por atração eletrostática.

Do Nascimento *et al.* (2015), utilizando casca de banana para a remoção dos corantes aniônicos remazol amarelo ouro, cinza reativo e turquesa reativo, também reportaram que o biossorvente apresentou baixa remoção dos contaminantes em valores de pH mais elevados (meio básico), enquanto as maiores capacidades adsorptivas foram observadas em pH 2, devido ao aumento do número de espécies protonadas na superfície do adsorvente, ao qual se incluem os grupos carboxílicos e fenólicos.

Pela resolução CONAMA n. 430, de 11 de Maio de 2011, Art. 16, dentre outros parâmetros específicos, o pH de lançamento de efluentes têxteis deve estar dentro da faixa 5 a 9 (CONAMA, 2011). Apesar dos biossorventes *in natura* obtidos nesse trabalho apresentarem uma capacidade remoção satisfatória do corante TD em pH 3, é necessário ressaltar que condições de pH muito baixo são desvantajosas do ponto de vista econômico e ambiental. Seria investido um montante considerável para a compra de reagentes para a manutenção do pH para a adsorção e para o tratamento do efluente a fim de atender as normas ambientais. Assim, promover a modificação desses materiais a fim de modular suas propriedades superficiais para a adsorção em condições de pH mais elevada é uma estratégia importante para viabilizar a aplicação desses materiais.

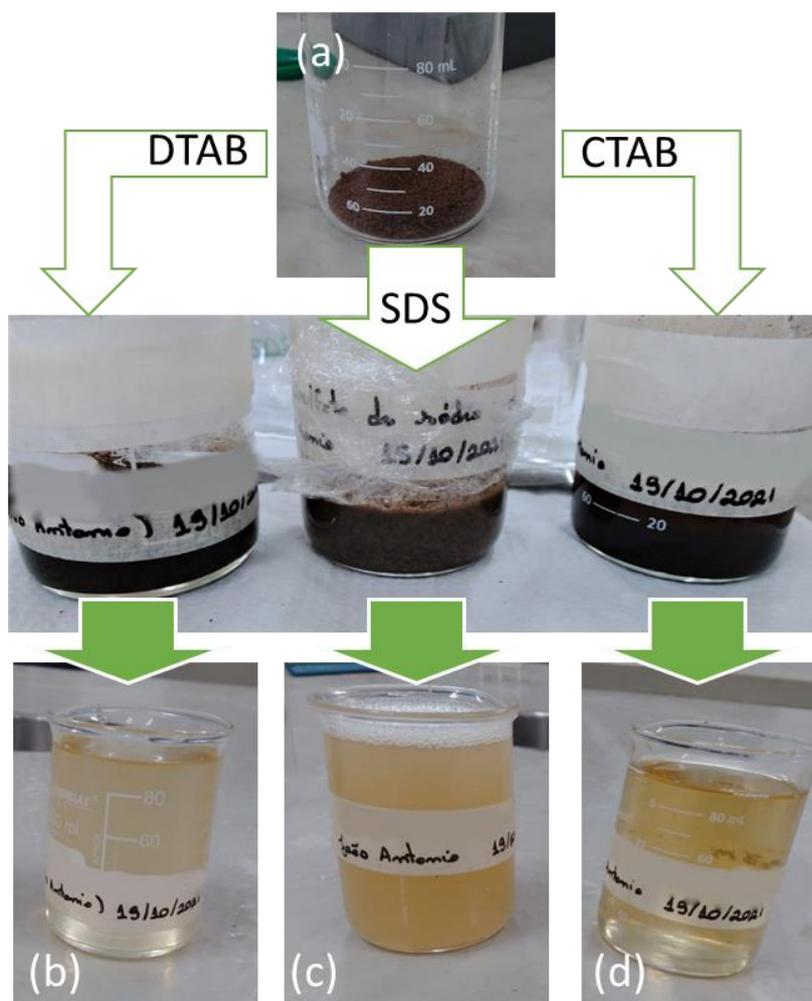
Com base nos dados de remoção obtidos nesses testes preliminares, o biossorvente B-Oxi foi escolhido para ser modificado com os surfactantes CTAB, DTAB e SDS.

### **4.3 Produção e caracterização dos biossorventes modificados**

#### **4.3.1 Modificação do biossorvente B-Oxi**

A Figura 5 apresenta os aspectos visuais das misturas do biossorvente com cada solução dos surfactantes, bem como o sobrenadante removido após o processo de filtração à vácuo dos sistemas.

Figura 5- Esquema de preparo dos biossorbentes modificados.



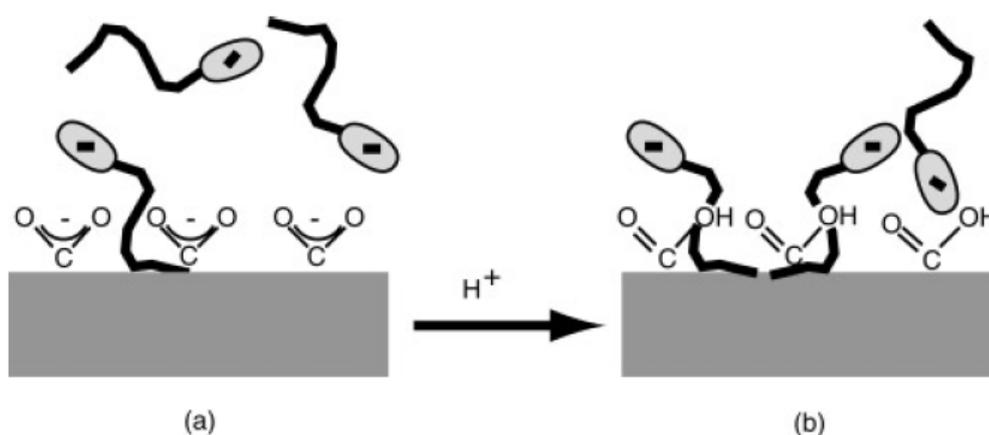
Legenda: (a) biossorbente B-Oxi, (b) sobrenadantes da modificação com DTAB, (c) da modificação com SDS e (d) da modificação CTAB.

Fonte: Do autor (2021)

Aos frascos em que foram adicionadas as soluções de CTAB e DTAB, os sistemas adquiriram uma coloração marrom-escuro com visual dispersão das partículas do biossorbente no meio. Não foi observada formação de espuma nestes frascos. Entretanto, para o sistema em que foi adicionado à solução de SDS, a dispersão adquiriu coloração marrom mais clara, podendo-se perceber que as partículas do biossorbente permaneceram em suspensão, mesmo com ausência de agitação, o que sugere que houve estabilização das partículas devido à repulsão entre elas gerada pela carga negativa do biossorbente B-Oxi adquirida pela adsorção do surfactante na superfície do material.

Myers (1999) estabelece que quando a carga em uma superfície resultante da ionização de um ácido ou bases fracas é neutralizada, a propensão do surfactante de carga semelhante para adsorver na superfície é aumentada, podendo adquirir diferentes configurações, como mostra a Figura 6. Assim, como o processo de modificação foi feito em meio neutro, em que os grupos carboxílicos estão desprotonados, a orientação do SDS sobre a superfície do material permite que a partícula adquira carga negativa em sua dupla camada elétrica, estabilizando a dispersão. Para os surfactantes carregados positivamente, a configuração é diferente, pois os grupos carregados negativamente sobre a superfície do biossorvente podem interagir eletrostaticamente com o grupo cabeça de carga oposta do surfactante.

Figura 6- Orientação de surfactantes sobre a superfície de um material



Legenda: (a) superfície com carga líquida, em que um surfactante de carga semelhante pode adsorver apenas por interação de dispersão; (b) superfície com uma carga neutralizada, em que a adsorção se torna mais favorável, até mesmo ao ponto de adsorver por meio de interações do grupo cabeça do surfactante com os grupos polares.

Fonte: MYERS (1999)

Um aspecto que indicou mudança na composição do biossorvente induzida pela modificação com o surfactante foi a presença de uma coloração amarelo-claro em todos os sobrenadantes. Isso pode indicar a remoção de compostos solúveis que estavam presentes no biossorvente *in natura* no meio micelar de modificação do material, como hemicelulose, lignina, óleos e compostos solúveis fenólicos. Além disso, o sobrenadante contendo o surfactante SDS, também se apresentou com aspecto turvo e com espuma na superfície, provavelmente promovido pela presença de partículas de material suspenso que atravessaram o filtro.

Para os materiais modificados obtidos após a secagem, observou-se uma mudança sutil na coloração dos bioissorventes modificados, além da perda do aspecto oleoso reportado no bioissorvente *in natura*, como é apresentado na Figura 7.

Figura 7- Aspectos visuais dos bioissorventes



Fonte: Do autor (2021).

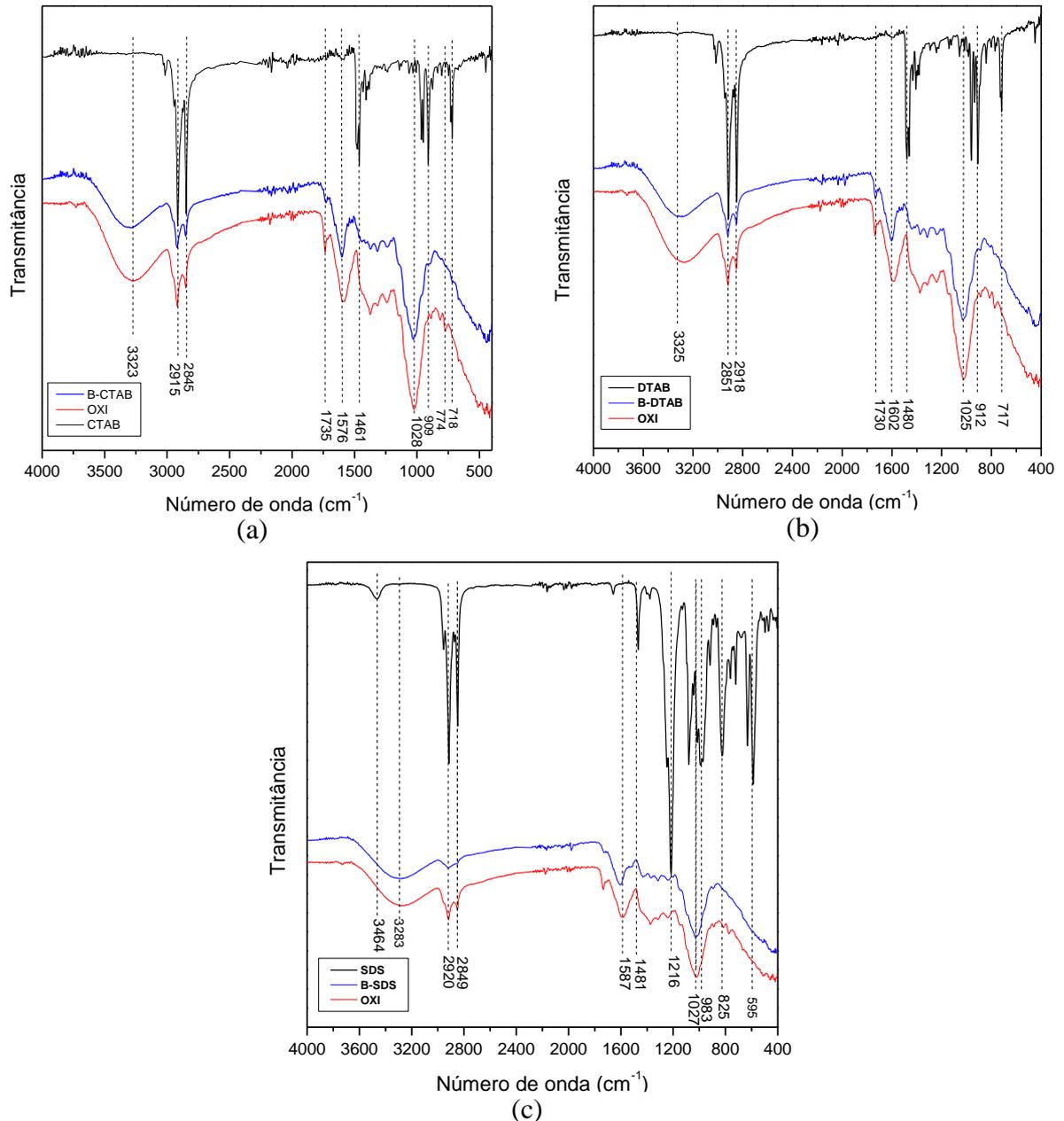
Durante a maceração do bioissorvente B-SDS, para desfazer os aglomerados de partículas, o material ficou aderido à superfície cerâmica do pistilo sugerindo a presença de cargas sobre o bioissorvente. O mesmo comportamento não foi observado nos materiais modificados com surfactantes catiônicos. Os materiais obtidos foram então caracterizados para avaliar se houve alteração de propriedades físico-químicas do material e incorporação dos surfactantes.

### 4.3.2 Caracterização dos materiais modificados

#### 4.3.2.1 Espectro no infravermelho com transformada de Fourier

Para a avaliação da incorporação dos surfactantes aos bioissorventes preparados, espectros de FTIR dos novos materiais foram obtidos e comparados com os espectros dos surfactantes e do bioissorvente *in natura*. Os resultados são apresentados na Figura 8.

Figura 8- Comparação dos espectros de FTIR dos biossorventes modificados com o biossorvente B-Oxi.



Legenda: (a) B-CTAB, (b) B-DTAB e (c) B-SDS  
Fonte: Do autor (2021).

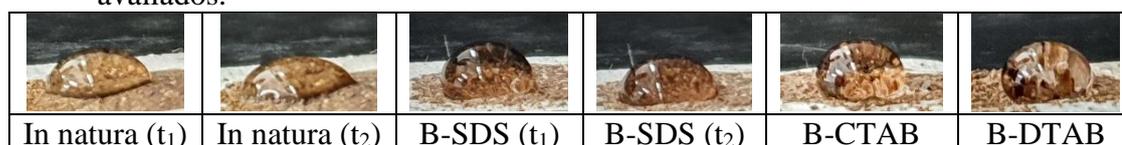
Os espectros de FTIR dos materiais modificados na presença de todos os surfactantes apresentaram alterações importantes em relação ao material *in natura* (B-Oxi) sendo observado tanto a redução de intensidade relativa de algumas bandas, quanto o deslocamento no número de onda de outras. Por exemplo, a banda de estiramento simétrico dos grupos carboxilato em  $1590\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para  $1602\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a banda associada ao estiramento do grupo carbonila ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) reduziu sua intensidade relativa.

Com base nas análises acima, pode-se sugerir que houve modificação estrutural ou de composição do biossorvente devido a modificação com os surfactantes. Entretanto, dada a mudança sutil na intensidade e nas posições das bandas nos espectros de FTIR, bem como o fato de que nenhuma banda correspondente aos surfactantes foi identificada no espectro do biossorventes modificados, não é possível, por análise dos dados de FTIR, confirmar a incorporação dos surfactantes nas amostras. Entretanto, o processo de incorporação dos surfactantes CTAB e DTAB na superfície dos materiais foi confirmado pela formação de espuma na mistura biossorvente modificado + água em valores de pH mais baixos, como discutido na seção 4.4.

#### 4.3.2.2 Ângulo de contato

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar qualitativamente a diferença de balanço hidrofílico/hidrofóbico da superfície dos diferentes materiais biossorventes. Fotografias das gotas de água depositadas sobre os materiais obtidos são mostradas na Figura 9 e os resultados de ângulo de contato, obtidos pelo tratamento das imagens, são apresentados na Tabela 4.

Figura 9- Fotografias das gotas de água sobre a superfície dos diferentes biossorventes avaliados.



Fonte: Do autor (2021).

Tabela 4- Ângulo de contato para os diferentes biossorventes, utilizando água como solvente.

Biossorvente	Ângulo de contato
In natura	72±7
B-SDS	88±4
B-CTAB	106±5
B-DTAB	109±5

Fonte: Do autor (2021)

Como pode ser observado, o ângulo de contato aumentou para os materiais obtidos pela modificação com os diferentes surfactantes, indicando que esses agentes modificadores aumentaram a hidrofobicidade da superfície dos sorventes. Os ângulos de contato foram

maiores para os materiais modificados com os surfactantes catiônicos, sugerindo uma incorporação mais eficiente destes surfactantes sobre o biossorvente.

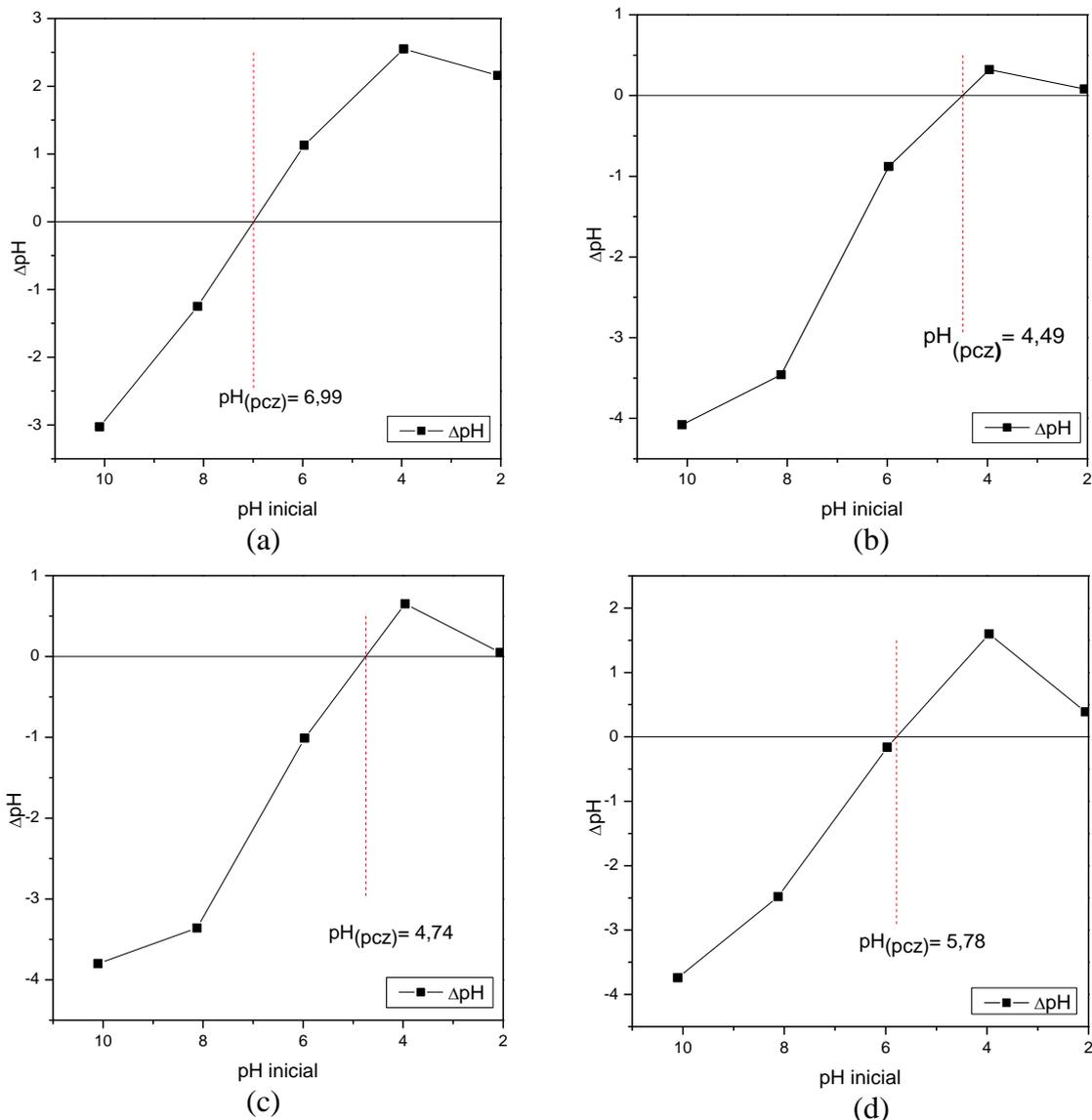
É interessante observar que para os materiais *in natura* e B-SDS, o ângulo de contato variou com o tempo. Como pode ser observado na figura 9, a molhabilidade do material aumentou com o tempo, sendo o ângulo de contato em  $t_1$  ( $< 10s$  em relação ao tempo de introdução da gota sobre a superfície do material) maior do que aquele em  $t_2$  ( $> 60s$ ). Isso sugere que a estruturação de átomos/moléculas presentes na superfície do adsorvente foi alterada pela presença da água ou pela difusão das moléculas de água pelos poros do material. Entretanto, esse efeito não foi observado para a modificação realizada com os surfactantes catiônicos, o que poderia sugerir um processo de revestimento da superfície pelos surfactantes, com consequente exposição da cauda do surfactante para a interface sólido-ar.

#### 4.3.2.3 pH no ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ )

O pH no ponto de carga zero permite determinar o valor de pH em a carga líquida da superfície do adsorvente é nula, ou seja, em que o balanço de cargas positivas e negativas presentes na superfície do material é igual a zero. Dessa forma, pode-se inferir que para valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$  a densidade de carga na superfície do adsorvente estará positiva, favorecendo a adsorção de ânions e vice-versa (DE FREITAS, DE FREITAS CÂMARA E FREIRE, 2015).

As curvas de  $pH_0$  versus  $\Delta pH$  para cada biossorvente, com os respectivos valores de  $pH_{(PCZ)}$  dos adsorventes, são apresentados na Figura 10.

Figura 10- Gráficos de PCZ dos bioissorventes (a) B-OXi, (b) B-CTAB,(c) B-DTAB e (d)B-SDS.



Fonte: Do autor (2021).

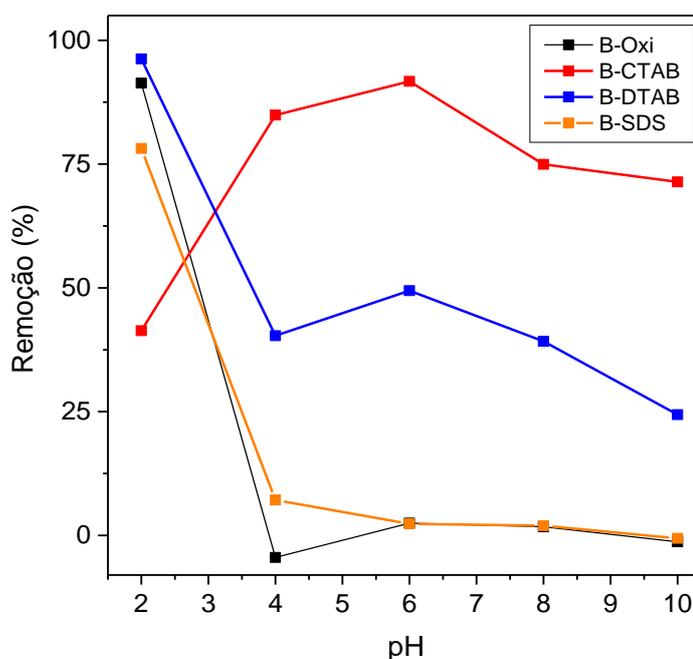
O pH ponto de carga zero obtido para o bioissorvente B-Oxi foi de 6,99, resultado muito próximo ao reportado por Silva (2014). Compreende-se que em pH inferior ao PCZ a superfície do material estará positivamente carregada, facilitando a adsorção de substâncias aniônicas. Porém não foi observada adsorção significativa em valores de pH próximos ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , somente em meio fortemente ácido. Isso confirmaria a hipótese levantada na seção 4.2, em que a maior capacidade de adsorção observada em pH 3,00 para os materiais *in natura* se deve a efeitos de atração eletrostática entre o bioissorvente, positivamente carregado, e o corante negativamente carregado.

Para os biossorventes modificados B-CTAB, B-DTAB e B-SDS, os valores de  $pH_{PCZ}$  obtidos foram de 4,49, 4,74 e 5,78, respectivamente. Essa redução no valor de  $pH_{PCZ}$  pode ter resultado da interação entre o surfactante e grupos ácidos e básicos da superfície da biomassa, impedindo que eles estabeleçam equilíbrios ácido-base na superfície do material quando em meio aquoso, sem que se possibilite a geração de carga superficial naqueles grupos. Provavelmente, grupos geradores de carga positiva de superfície em baixos valores de pH foram os mais afetados, sendo necessário um pH mais baixo para promover a desprotonação de grupos de superfície necessária para neutralizar a carga variável devido a processos de protonação/desprotonação de superfície do biossorvente.

#### 4.4 Efeito do pH

O estudo do efeito do pH na adsorção possibilita avaliar a natureza das interações físico-químicas entre adsorvato e os sítios adsortivos do adsorvente (ZHOU, LU & LU, 2012). Foram utilizadas soluções de concentração  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de corante TD com pH ajustado na faixa de 2,00 a 10,00, onde avaliou-se o efeito do pH sobre a remoção do corante TD pelos biossorventes B-Oxi, B-CTAB, B-DTAB e B-SDS, como mostra a Figura 11.

Figura 11- Remoção do corante TD em diferentes valores de pH.



Legenda: Remoção do corante em pH 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 e 10.00.

Fonte: Do autor (2021).

O biossorvente B-Oxi, em pH 2,00, removeu 91,34% do corante TD da solução inicial. Porém foi observado que em valores maiores de pH houve o decréscimo de cerca de noventa vezes na porcentagem de remoção do adsorvato do meio. Essa diminuição súbita pode ser atribuída à baixa disponibilidade de grupos protonados na superfície do adsorvente, em valores de pH maiores do que 2,00, o que pode ter impedido a atração eletrostática eficiente do biossorvente pelas moléculas de corante. Esses grupos positivamente carregados determinando a adsorção incluem provavelmente, grupos de baixo valor de pKa, visto que em valores de pH menores do que 5,78, o material B-Oxi encontra-se positivamente carregado, mas nenhuma adsorção apreciável é observada.

O biossorvente B-SDS comportou-se de forma semelhante ao biossorvente *in natura*, porém sua eficiência de remoção em pH 2,00 foi inferior àquela observada para B-Oxi, com 78,16% do corante TD removido. Esse comportamento pode ser relacionado a repulsão eletrostática entre o surfactante aniônico SDS, que pode estar presente na superfície do adsorvente e o os grupos sulfônicos do corante TD. Além disso, o processo de incorporação do surfactante SDS, também negativamente carregado, pode ter promovido uma competição pelos sítios de interação do corante com a superfície da biomassa.

Dentre todos os biossorventes, o B-DTAB obteve o melhor resultado de remoção em pH 2,00, com uma remoção de 96,24% do corante TD. Como observado para B-Oxi e B-SDS, também houve redução na quantidade de corante removido em pH 4,00. Contudo a remoção foi consideravelmente superior nesse caso, em relação aos outros materiais, com 40,34% do corante sendo removido do meio. Esse resultado sugere que a presença do surfactante gerou carga suficientemente positiva na superfície do material capaz de atrair eletrostaticamente o corante. Nota-se, porém, um pequeno aumento na eficiência de remoção do contaminante no meio em pH 6,00, com 49,43% do corante adsorvido, o que pode estar associado ao fato de que o surfactante incorporado na superfície do material pode ser parcialmente transferido do sólido para a solução, dependendo do pH do meio. Isso foi confirmado por alterações do espectro de absorção molecular no visível do corante em diferentes valores de pH (veja seção 4.3) e pela formação de espuma persistente na fase fluida observado em baixos valores de pH. Assim, apesar da desprotonação dos grupos funcionais de superfície nos valores de pH mais altos para esse biossorvente, a presença do surfactante na superfície, em valor de pH acima do PCZ, evitou que repulsões eletrostáticas intensas impedissem a remoção, mesmo que parcial, do corante devido ao aumento de cargas negativas na superfície.

O biossorvente B-CTAB apresentou um comportamento bem diferente dos demais materiais, com o processo adsorptivo desfavorecido em pH 2,00, em apenas 41,35% do corante foi removido. Entretanto, foi observado que em pH 6,00 o biossorvente obteve uma remoção de 91,70% do corante, indicando que o material foi modificado com sucesso e que a presença do surfactante promoveu redução das interações eletrostáticas repulsivas em valores mais altos de pH, de forma que o material poderia ser utilizado em pH próximo a neutralidade para remoção eficiente do corante TD.

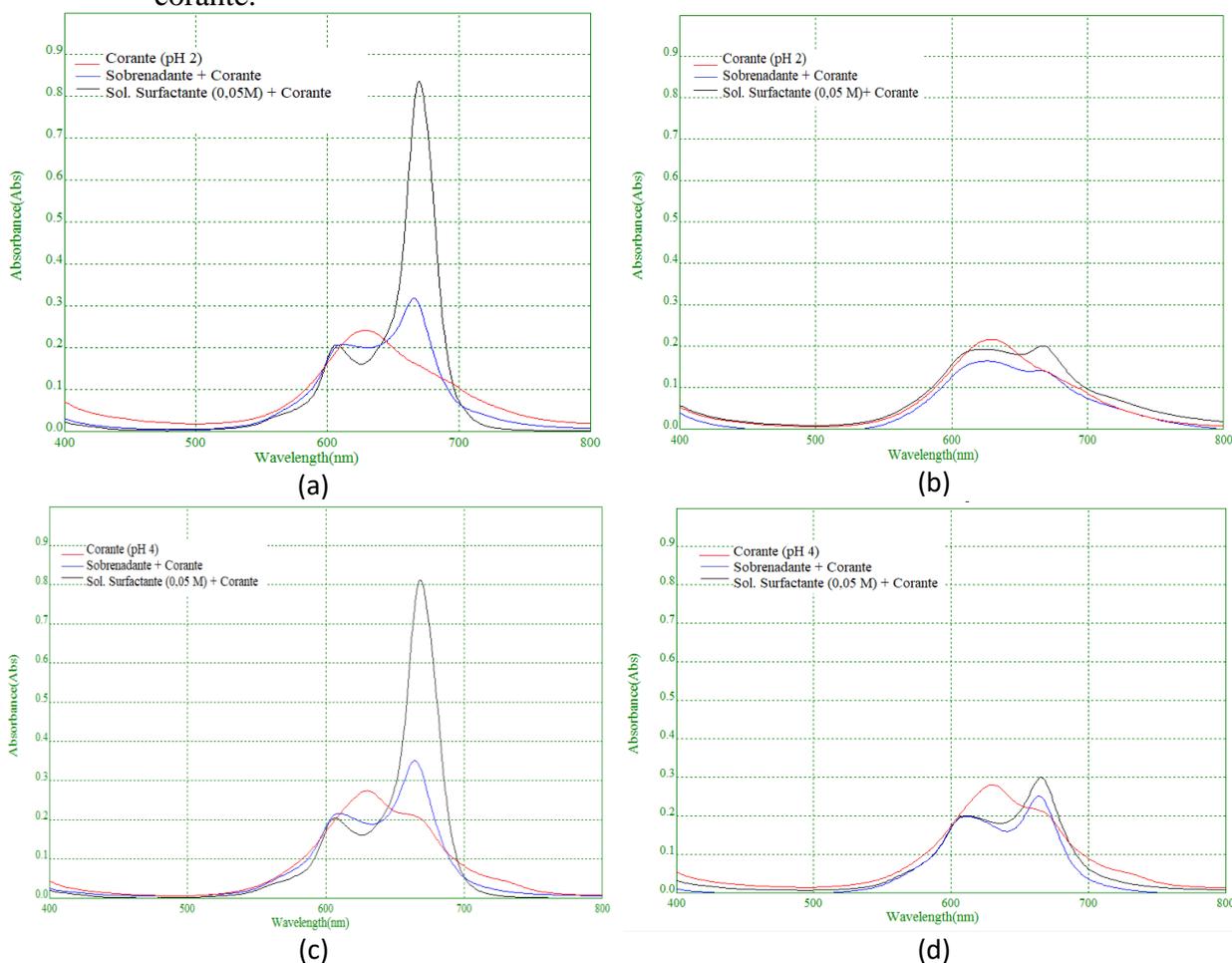
Esse comportamento do B-CTAB pode ter resultado da ligação mais fraca desse surfactante sobre o biossorvente no pH mais baixo, evidenciado pela presença de espuma persistente na solução nessas condições, e da sua capacidade de formação de complexos com o corante na solução.

Em vista dos resultados obtidos, seguiram-se os estudos de adsorção apenas para os surfactantes B-CTAB e B-DTAB.

#### **4.5 Alterações no espectro do corante**

Ao longo dos experimentos foi possível notar alterações no espectro do corante TD, ocasionadas tanto pela variação de pH quanto pela presença de surfactantes no meio. A capacidade do corante em formar complexos com o surfactante permitiu que este atuasse como uma sonda para avaliar a liberação do surfactante da fase sólida para a solução. Os espectros do corante TD em diferentes condições de análise são mostrados para corroborar as hipóteses (Figura 12).

Figura 12- Estudo do efeito de pH e da presença de surfactantes sobre o espectro UV-Vis do corante.



Legenda: (a) CTAB e pH 2,00; (b) DTAB e pH 2,00; (c) CTAB e pH 4,00 e (d) DTAB e pH 4,00.

Fonte: Do autor (2021).

Visualmente, foi possível notar que em pH 2,00 a coloração da solução do corante sofreu uma sutil alteração, adquirindo uma cor azul ligeiramente mais clara. Nas análises em espectrofotômetro, foi possível constatar a mudança no formato da curva espectral do corante, onde em pH 2,00, os dois picos de máxima absorbância se unem, aparecendo apenas um máximo em 628 nm. Em pH 4,00, o espectro do corante começa a apresentar duas bandas bem definidas sendo a banda em 666 nm de maior absorbância. Isso pode acontecer devido a mudanças na estrutura do corante ocasionadas por possível protonação dos átomos de nitrogênio no anel central da estrutura.

Nas presenças dos surfactantes CTAB ou DTAB, em ambos os valores de pH, foi possível observar uma mudança brusca de espectro. Em pH 2,00 especialmente, além da separação clara de bandas, um efeito hipercrômico acentuado acontece na banda observada

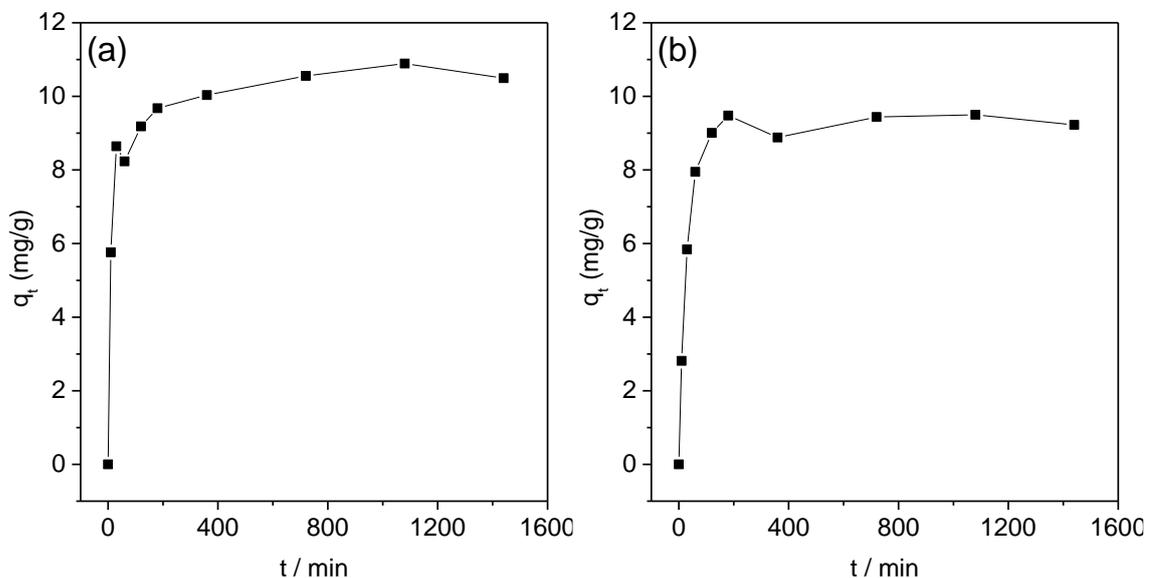
em maior comprimento de onda. O efeito foi observado nos dois surfactantes, porém a intensidade do efeito foi maior para o CTAB.

Em pH 6,00 ainda há uma pequena liberação de surfactante, porém em menor extensão, quando comparado aos pH 2,00 e 4,00. Em pH superiores a 6,00 não há formação de espuma, logo, sugere-se que não ocorra a liberação do surfactante adsorvido na superfície dos materiais. Do ponto de vista ambiental, não é interessante que o material utilizado no tratamento promova a remoção de um contaminante, porém gere outro tipo de contaminação, dessa forma, escolheu-se trabalhar em pH 6,00 devido a maior estabilidade do material.

#### 4.6 Cinética de Adsorção

A Figura 13, apresenta a quantidade de corante adsorvido para os biossorventes B-CTAB e B-DTAB ( $q_t$ ) em função do tempo.

Figura 13- Curvas cinéticas experimentais de adsorção de TD para os biossorventes (a) B-CTAB e (b) B-DTAB.



Fonte: Do autor (2021).

A figura 13 revela que para os dois biossorventes a adsorção do corante foi rápida até cerca de 120 minutos, e após, a taxa de remoção do corante TD diminuiu até atingir o equilíbrio em cerca de 1080 minutos. Os dados experimentais foram ajustados para os modelos de pseudoprimeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros de ajuste obtidos para cada modelo estão expressos na Tabela 5:

Tabela 5- Parâmetros cinéticos de adsorção de TD em B-DTAB e B-CTAB, em pH 6,00 e 25,0°C.

Parâmetro*	Biossorbente modificado	
	B-DTAB	B-CTAB
$q_e(exp) / \text{mg g}^{-1}$	9,50	10,9
<b>Pseudoprimeira ordem</b>		
$q_e(teo) / \text{mg g}^{-1}$	1,66	3,05
$k_1 / \text{min}^{-1}$	$5,07 \times 10^{-3}$	$3,28 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,3789	0,885
<b>Pseudo-segunda ordem</b>		
$q_e(teo) / \text{mg g}^{-1}$	9,36	10,7
$k_2 / (\text{kg mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$1,92 \times 10^{-2}$	$8,43 \times 10^{-3}$
$R^2$	0,999	0,999
<b>Difusão intrapartícula*</b>		
$C / \text{mg kg}^{-1}$	1,02	5,68
$k_i / \text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$	0,787	0,318
$R^2$	0,918	0,739

\*Ajuste aos 4 (B-DTAB) e 5 (B-CTAB) primeiros pontos experimentais

Fonte: Do autor (2021)

Pela análise dos dados dos ajustes é possível afirmar que para ambos os biossorbentes, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor representou o comportamento cinético do processo estudado, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,999. As capacidades máximas estimadas pelo modelo foram de 9,36 e 10,7  $\text{mg g}^{-1}$  para os biossorbentes B-CTAB e B-DTAB, respectivamente, e aproximaram-se dos dados experimentais.

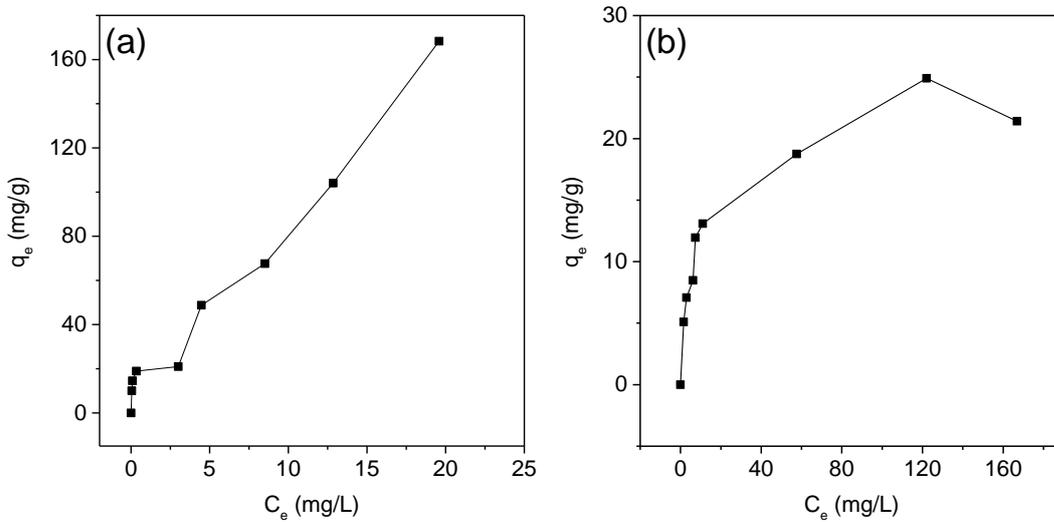
Nesse sentido, pode-se inferir que a disponibilidade de sítios adsorptivos tem mais influência na taxa de adsorção do que a concentração de adsorvato em solução (MOHEBALI, BASTANI & SHAYESTEH, 2019).

Também é interessante observar que o modelo de difusão intrapartícula rendeu um bom ajuste para o sistema formado pelo B-DTAB. com valor da constante C próxima de 0, sugerindo que a difusão intraporto foi a etapa limitante para a taxa de adsorção.

#### 4.7 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante TD obtidas para os biossorbentes modificados B-CTAB e B-DTAB estão apresentados na Figura 14.

Figura 14- Isotermas experimentais de adsorção dos biossorventes (a) B-CTAB e (b) B-DTAB.



Fonte: Do autor (2021)

É interessante observar que a forma das isotermas de TD dependeu da modificação do biossorvente. A isoterma do biossorvente B-CTAB, apresentou perfil de uma isoterma linear, na qual  $q_e$  é proporcional à  $C_e$  do adsorvato na fase líquida. A isoterma do biossorvente B-DTAB, é uma isoterma do tipo extremamente favorável, que indica que  $q_e$  é alto para uma baixa  $C_e$  do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Esses resultados sugerem que os processo de remoção do corante dos adsorventes envolvem processos distintos.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais e os dados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros isotérmicos de adsorção de TD em B-DTAB e B-CTAB, em pH 6,00 e 26,0°C.

Parâmetro*	Biossorvente modificado	
	B-DTAB	B-CTAB
$q_e(exp) / \text{mg g}^{-1}$	24,89	Ind.
<b>Langmuir</b>		
$K_L / \text{L mg}^{-1}$	7,964	8,181
$q_{máx1} / \text{mg g}^{-1}$	2,954	22,222
$R^2$	0,988	0,437
<b>Freundlich</b>		
$K_F / \text{mg g}^{-1}$	5,193	30,413
$n$	3,195	2,483
$R^2$	0,933	0,852
<b>Linear</b>		
$K / \text{mg g}^{-1}$	0,097	7,773
$R^2$	0,765	0,981

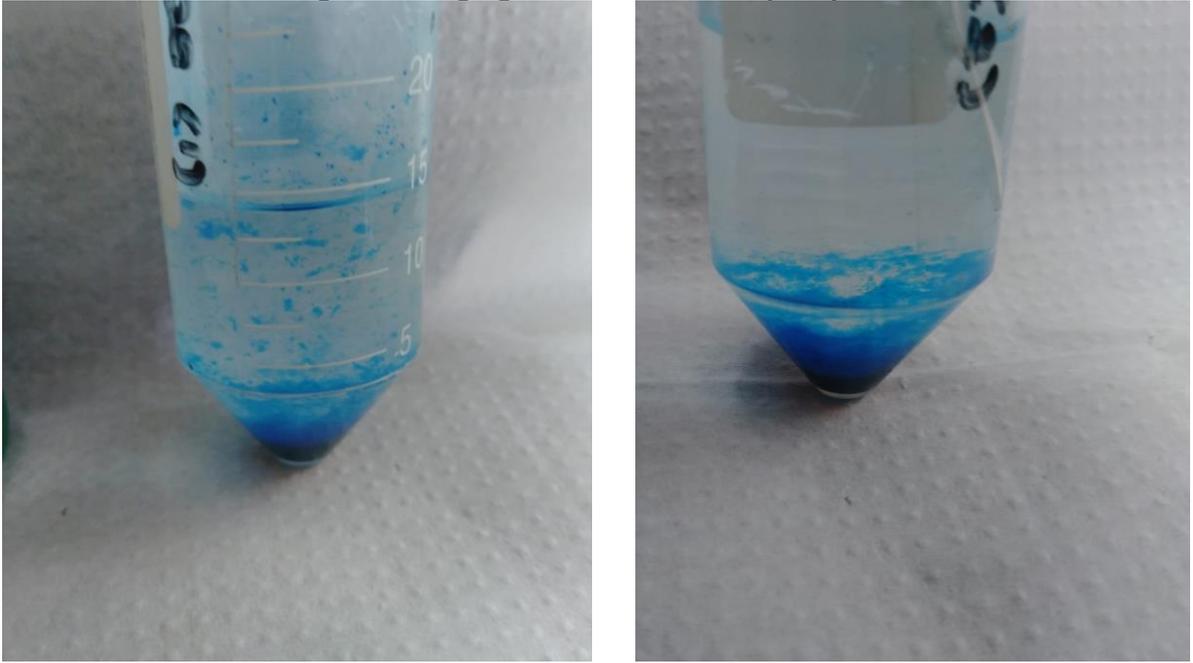
Fonte: Do autor (2021).

Como pode ser observado, os modelos revelaram um melhor ajuste da isoterma obtida para o B-DTAB ao modelo de Langmuir, enquanto a isoterma linear ajustou-se melhor aos dados de adsorção do B-CTAB. Esse resultado sugere que a forma de incorporação dos surfactantes na estrutura dos biossorventes deve ser diferente, levando a mecanismos de sorção distintos.

#### 4.8 Observações

Após os ensaios adsortivos para a construção das isotermas, percebeu-se que nos tubos que continham o biossorvente B-CTAB, o corante TD que estava no sobrenadante formou agregados com o surfactante e precipitou, após permanecerem em repouso, promovendo sua separação da fase e clarificando a solução, como mostra a Figura 15. Esse resultado mostra o potencial de utilização dessa tecnologia para processos de remediação de corante e novos ensaios precisam ser realizados para avaliar a composição do sobrenadante nesses sistemas.

Figura 15- Agregados de TD-CTAB precipitados.



Fonte: Do autor (2021).

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho promoveu de forma eficiente a modificação da biomassa de casca de banana com diferentes surfactantes, sendo a incorporação dos surfactantes DTAB e CTAB à biomassa com sucesso. Os biossorbentes B-DTAB e B-CTAB apresentaram a melhor eficiência de remoção do corante Turquesa Direto, com porcentagens de remoção que alcançaram 96,24 e 91,70%, respectivamente. Entretanto, apesar da boa remoção, o biossorbente B-DTAB apresentou sua eficiência máxima em pH 2,00, o que não apresenta vantagens do ponto de vista ambiental e econômico, especialmente porque o biossorbente *in natura* apresentou desempenho comparável nesse mesmo valor de pH.

Para o B-CTAB, entretanto, a maior capacidade de adsorção ocorreu em meio próximo da neutralidade, permitindo a utilização desse material desse material sem a necessidade de ajustes prévios bruscos de pH do meio. Para além do processo de adsorção, tempos maiores de contato entre o biossorbente B-CTAB e a solução corante promoveram a remoção do corante em concentrações mais elevadas por meio da precipitação induzida pela formação de precipitados gerados pela interação TD-CTAB na solução. Entretanto, este mecanismo de adsorção precisa ser mais bem elucidado e os processos de dessorção do surfactante incorporado à biomassa precisam ser mais bem avaliados nas condições investigadas.

## 6 REFERÊNCIAS

ABIT. **Perfil do Setor**. (2019). Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>  
Acesso em: 23 nov. 2021.

AHMED, A. E.; MAJEWSKA-NOWAK, K. **Removal of reactive dye from aqueous solutions using banana peel and sugarcane bagasse as biosorbents**. Environment Protection Engineering, v. 46, n. 3, 2020.

ALBARELLI, J. Q. *et al.* **Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal**. The Journal of Supercritical Fluids, v. 58, n. 3, p. 343-351, 2011.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. **Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados**. Scientia Agricola, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387. 1998

ALMEIDA, I. L. S.. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas**. 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A. **indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Projeto Qualidade da água: Dados de atuação temática. Brasília, DF: Ministério Público Federal, 2016

AMELA, K.; HASSEN, M. A.; KERROUM, D. **Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel**. Energy Procedia, v. 19, p. 286-295, 2012.

ANDRADE, F. de., **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. 2003.

ANTUNES, E. C. E. S. *et al.* **Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural**. HOLOS, ano 34, v. 03, p. 81-97. 2018.

AMORIM, A. da C. S. **Estudo comparativo entre o bioadsorvente (capim-elefante) e o carvão ativado comercial para remoção de corantes têxteis em águas residuárias**. 2019. 42f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.

ARDILLA-LEAL, L. D. *et al.* **A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases**. Molecules. v. 26, n. 133813, 2021

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.

BAPTISTELLA, C. S. L.; COELHO, P. J.; GHOBRI, C. N. **A Bananicultura no Estado de São Paulo: 2014 a 2018**. Instituto de economia agrícola. Disponível em:

<http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=14716>. Acesso em: 23 nov. 2021

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. **A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes**. Inorganic Chemistry Communications, v. 115, p. 107891, 2020.

CASTRO, R. S.D *et al.* **Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: pre-concentration of metal ions with a fruit waste**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 6, p. 3446-3451, 2011.

CHOWDHURY, M. F. *et al.* **Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review**. Journal of Molecular Liquids, v. 318, n. 15, p. 1-20, 2020.

COELHO, T. L., **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina**, Florianópolis, Curso de Pós-graduação em Química, 2006. Dissertação de Mestrado, 73p.

CONAMA. **Resolução N° 430, DE 13 DE Maio de 2011**. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. [S.l.], p. 9. 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 14 nov. 2021

DA ROCHA, O. R. S. *et al.* **AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO MESOCARPO DE COCO VERDE PARA REMOÇÃO DO CORANTE CINZA REATIVO BF-2R**. Quim. Nova, Vol. 35, No. 7, 1369-1374, 2012

DANTAS, Sara Medeiros. **Estudo da remoção dos corantes reativos vermelho bf-4b e amarelo bf-3r 200% usando argila Bentonita**. 2020, 57 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Engenharias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2021.

DE ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. 2019.

DE FREITAS, F. B. A.; DE FREITAS CÂMARA, M. Y.; FREIRE, M. D. F.. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas**. Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, n. 1, p. 610-618, 2015.

DE LUCENA, C. C. *et al.* **Caracterização dos principais polos de produção de banana no Brasil**. In: Embrapa Mandioca e Fruticultura-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: REUNIÃO INTERNACIONAL ACORBAT, 20., 2013, Fortaleza. Acorbat: 40 anos compartilhando ciência e tecnologia. Fortaleza: Instituto Frutal: Acorbat Internacional, 2013.

DE OLIVEIRA, K. T. *et al.* **Conceitos fundamentais e Aplicações de Fotossensibilizadores do tipo Porfirinas, Clorinas e Ftalocianinas em Terapias Fotônicas**, Rev. Virtual Quim. v. 7, n. 1, p. 310-335, 2015.

DO NASCIMENTO, G. E. *et al.* **Adsorption of anionic dyes from an aqueous solution by banana peel and green coconut mesocarp.** *Desalination and water treatment*, v. 57, n. 30, p. 14093-14108, 2016.

FERREIRA, E.S., *et al.*, **The natural constituents of historical textile dyes**, *Chem. Soc. Rev.* v. 33, n. 6, p. 329–336, 2004.

FIEG. **Relatório sobre o posicionamento da Indústria Brasileira 2018.** Goiana: FIEG, 2018.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** 2008, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GURSES, A. *et al.* **Dyes and Pigments** 1. ed. Springer, Cham, 2016, 83 p.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. **A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 109, p. 495-504, 2016.

HASHEMIAN, S.; ARDAKANI, M. K; SALEHIFAR, H. **Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite.** *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 4, n. 7A, p. 1-7, 2013.

HO, Y.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HONORATO, A. C. *et al.* **Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais.** *Rev. bras. eng. agric. ambient.*, Campina Grande, v. 19, n. 7, p. 705-710, jul. 2015.

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

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAUERMANN, S. C. **Estudo teórico das propriedades fotocatalíticas das ftalocianinas.** 2019. 53 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria- RS, 2019

LEÃO, M. D. *et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas.** Belo Horizonte: Segrac, 2002. v. 1, 356 p.

LI, B.; CHEN, C. **Novel magnetic gel composite based on sodium alginate crosslinked by Yttrium (III) as biosorbent for efficient removal of direct dyes from aqueous solution.** *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021

MELLO, V. F. B. *et al.* **Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis.** *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 18, n. 4, p. 1467-1482, Dec. 2013.

MYERS, Drew. **Surfactant science and technology.** John Wiley & Sons, 2ª ed. 1999.

MILHOMEM, M. P. de S. **Estudos de isotermas no processo de adsorção – revisão.** 2021. 38 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Ambiental, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2018.

MOHEBALI, S.; BASTANI, D.; SHAYESTEH, H. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a low-cost biosorbent for the removal of Congo red dye: acid and CTAB-acid modified celery (*Apium graveolens*).** *Journal of Molecular Structure*, v. 1176, p. 181-193, 2019.

MONDAL, N. K.; KAR, S. **Potentiality of banana peel for removal of Congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies.** *Applied Water Science*, v. 8, n. 6, p. 1-12, 2018.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p. Disponível em: [http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf) Acesso em: 22 set. 2021

NERIS, T. S. *et al.* **Avaliação físico-química da casca da banana (*Musa spp.*) in natura e desidratada em diferentes estádios de maturação.** *Ciência e Sustentabilidade*, v. 4, n. 1, p. 5-21, 2018.

NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. **Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso.** 2016, 162 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2016

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E.I. **Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno.** *Revista Matéria*, v.23, n.4, 2018.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus*.** 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

PUBCHEM. [S.d] Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/134979006> Acesso em 10 nov. 2021.

RIBEIRO, E. V. *et al.* **Metais pesados e qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora – MG: Índice de contaminação.** Revista Geonomos, v. 20, n. 1, 2012.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria Augustifolia como bioissorvente.** 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008

SANTANA, J. S.; DOS SANTOS, B. R.; DE OLIVEIRA, B. R. **Utilização da casca de banana como bioissorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica.** INOVAE-Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation (ISSN 2357-7797), v. 8, n. 1, p. 143-157, 2020.

SILVA, L. M. de S. **Aproveitamento da casca de banana para produção de farinha destinada à formulação de biscoitos.** 2013. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2013.

SILVA, N. C. R. **Utilização da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa.** 2014. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

SILVA, N. P. da. **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal .** 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

SINGH, S.; PARVEEN, N.; GUPTA, H. **Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: a biosorbent.** Environmental Technology & Innovation, v. 12, p. 189-195, 2018.

SONAI, G. G. **Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

UDAY, U. S. P; BANDYOPADHYAY, T. K.; BHUNIA, B. **Bioremediation and Detoxification Technology for Treatment of Dye(s) from Textile Effluent.** Textile wastewater treatment, London-UK, p. 75-92, 2016.

VILLA VÉLEZ, H. A. **Aplicações de secagem para o aproveitamento de resíduos da banana, visando sua aplicação na indústria.** 2011. 88 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2011

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** 2008, 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes**: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1. ed. São Paulo. Ed. Cultura Acadêmica, 2016. 345 p.

ZHOU, Yanbo; LU, Ping; LU, Jun. **Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions**. Carbohydrate Polymers, v. 88, n. 2, p. 502-508, 2012.