

UTILIZAÇÃO E EFICÁCIA DA FARINHA DA CASCA DE BANANA COMO POTENCIAL BIOADSORVENTE NATURAL DE METAIS PESADOS

Evelin Gabriela Lauffer Strützki¹

Aline Resmini Melo²

Débora De Pellegrin Campos³

Jefferson Morona⁴

Tatiani Malgarise Brolesi⁵

Resumo: A pesquisa realizada tem foco nas características intrínsecas que a farinha da casca de banana possui, para que alcance bons resultados adsortivos, sendo assim utilizou-se uma mistura indeterminada dos quatro principais tipos de banana produzidos no Brasil. O objetivo é dar utilização a um resíduo que atualmente não possui grande aplicação, sendo descartado em sua grande maioria, e ainda baratear um possível tratamento de efluente carregado de poluentes metálicos. Por meio de análises que verificam a capacidade superficial das partículas da farinha da casca de banana, como o ponto de carga zero (PCZ), que acusou o pH de 6 a 7 como sendo insatisfatório para que ocorra elevada adsorção, e também o ensaio de grupos superficiais, no qual obteve-se resultados de 2,54 mEq. Gr/g de acidez e 0,22 mEq. Gr/g de basicidade, indicando que a farinha possui maior capacidade de adsorção de grupos básicos. Para constatação de características, colocou-se a farinha em contato com seis soluções padrões de concentrações conhecidas (0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg/L) com quatro metais (Al, Cu, Fe e Zn), para verificar sua adsorção, percebendose um potencial efeito de adsorção positivo. A partir destes resultados pode-se afirmar que a farinha da casca de banana tem bons poderes de adsorção, e é uma opção a ser utilizada no tratamento de efluentes com elevadas concentrações de metais.

Palavras-chave: Adsorção. Farinha da casca de banana. Ponto de carga zero. Grupos superficiais. Tratamento de efluentes.

1 INTRODUÇÃO

Se tratando de um resíduo agroindustrial e doméstico gerado em grande quantidade, a casca de banana ainda é um rejeito sem muitas finalidades, além de ser utilizado ocasionalmente na alimentação animal, o mesmo é depositado para se deteriorar na natureza.

¹ Graduada em Engenharia Química, Faculdade Satc. E-mail: evelin.lauffer@hotmail.com

² Professora Faculdade Satc. E-mail: aline.melo@satc.edu.br

³ Professora Faculdade Satc. E-mail: debora.campos@satc.edu.br

⁴ Mestre Engenheiro Químico, Faculdade Satc. E-mail: jefferson.morona@satc.edu.br

⁵ Professora Faculdade Satc. E-mail: tatiani.brolesi@satc.edu.br



Devido a isso, associando-se a questão ambiental e econômica, será pesquisado a utilização da farinha da casca de banana (FCB) como possível adsorvente dos seguintes metais encontrados em um efluente contaminado: alumínio (AI), cobre (Cu), ferro (Fe) e zinco (Zn).

A adsorção de metais é um caminho alternativo aos tratamentos usuais com reagentes, possivelmente mais agressores que o próprio efluente, portanto sugere-se a utilização de materiais bioadsorventes.

Os bioadsorventes são materiais biodegradáveis com funções interessantes de adsorção. Sendo a banana, um dos alimentos mais consumidos no Brasil e devido ao seu baixo custo, é imprescindível que se providencie outros fins para seus resíduos.

Então, este trabalho objetiva avaliar as características adsortivas da farinha da casca de banana para verificação de sua eficácia como um agente no tratamento de efluentes carregados de metais. Os testes de contato e a caracterização da área superficial da partícula, são necessários para a detecção de afinidade da FCB com os tipos de poluentes presentes no efluente e para eliminação dos mesmos, para que assim possa ser utilizada como alternativa de baixo custo às empresas que possuem efluentes contaminados abundantemente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item estão dispostas as pesquisas literárias sobre os assuntos a serem abordados no trabalho. Estudou-se as características da casca de banana e sua eficiência como adsorvente em isotermas em batelada.

2.1 BANANA

As bananas têm composição abundante em polifenóis, flavonoides (metabólitos secundários da classe dos polifenóis) e dopamina, que estão presentes tanto na polpa quanto na casca "a composição da casca é baseada principalmente em grupos de hidroxila e carboxila, que estão presentes em sua pectina" (FRANCO; CASTRO; WALTER, 2015), as cascas são compostas por 25% em massa seca e 75% de água (EMBRAPA, 2006; PANÍAGUA, 2015).



A produção anual da fruta no Brasil é cerca de 7 milhões de toneladas por ano, e considerando que a casca da banana corresponde a cerca de 40 a 50% de sua matéria total seca, estima-se que são gerados cerca de 3 milhões de toneladas de cascas por ano (VIEIRA, 2018; AHMAD; MOHAMMED, 2018).

2.2 BIOADSORVENTES

Segundo Moreira, Madeira e José (2004), os bioadsorventes são materiais biodegradáveis com funções interessantes de adsorção. Em ligações adsortivas que ocorrem entre os sólidos e líquidos, a espécie que se acumula na interface do sólido é denominada adsorbato, enquanto que o adsorvente é a espécie sólida na qual o adsorbato se acumula (VIZU et al., 2012).

O processo de biossorção é um tipo de adsorção na qual consiste um componente biodegradável em estado sólido e um em estado líquido. O termo "sorção" é utilizado quando se refere a todo tipo de captura de substância por meio de superfícies externas de sólidos porosos (CAROLIN et al., 2007).

A adsorção é dividida em adsorção física (fisiossorção) e a química (quimiossorção). A fisiossorção caracteriza-se por não possuir troca de elétrons, pois o solvente é mantido na superfície por meio de forças de Van der Waals, já a quimiossorção envolve a troca de elétrons entre sítios específicos de superfícies e moléculas do soluto, resultando na formação de ligações químicas (SOUSA, 2015; BHATTACHARYYA; LIMA, 2018).

A capacidade de adsorção de um biossorvente está diretamente ligada às suas características físicas e químicas que são específicas, salientando suas afinidades com metais, espécies orgânicas e inorgânicas nas soluções aquosas (ZHANG et al., 2016).

A utilização de materiais biodegradáveis como potenciais adsorventes (como uso da farinha da casca de banana) é um método pouco empregado. Devido à sua alta eficiência e baixo custo, pesquisas relacionadas a este assunto estão sendo desenvolvidas (PANÍAGUA, 2015; BONIOLO, 2008; SOUSA, 2015).

Apesar dos materiais biodegradáveis possuírem boa capacidade de absorção em sua partícula, nesta pesquisa não foi direcionado os estudos a este fim.



2.2.1 Potencial superficial da farinha

Para a verificação das características superficiais de adsorção da partícula, utiliza-se dois principais métodos: ponto de carga zero (PCZ) e caracterização dos grupos superficiais da partícula, cada ensaio resulta em uma propriedade diferente da mesma (BARBOSA, 2013).

O ensaio conhecido como " ponto de carga zero (PCZ) " é feito para avaliar o comportamento elétrico superficial das partículas de biomassa verificando-se o pH no ponto em que as cargas se anulam. É necessário para verificação do adsorvente com ânions e cátions (APEEL et al., 2003).

Para que ocorra a adsorção dos íons ou moléculas que estão presentes na superfície da partícula sólida não podem possuir as forças de atração saturadas, sendo assim eles buscam satisfazer sua necessidade atraindo e mantendo em sua superfície as substâncias diluídas na solução que está em contato com o sólido (PANÍAGUA, 2015).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Após secas ao sol e em laboratório, durante 1 hora à 105 °C, com a estufa de modelo 8035 da marca Jung, após isso a casca da banana apresentou aspecto escurecido, conforme pode ser visto na Fig. 1.



Figura 1: Casca de banana após etapas de secagem e moagem.

Fonte: Do autor (2018)

Após moagem em um moinho de martelo, modelo MP/PG1 da marca Renard, as partículas obtidas foram analisadas quanto às suas características químicas e morfológicas, por meio de três equipamentos: Difratômetro de Raios-X (DRX) da marca Shimadzu, modelo LabX XRD 6100, Microscópio Eletrônico de



Varredura (MEV), modelo MA 10, da marca Carl Zeiss com EDS Quantax Bruker e Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X, por Energia Dispersiva (FRX - EDXRF), modelo EDX-7000 da marca Shimadzu, antes da análise de FRX foi removido uma alíquota da amostra para o ensaio de perda ao fogo, e o restante foi encaminhado para execução dos demais testes.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para execução dos testes de contato necessitou-se de algumas soluções e padrões, neste item será descrito o preparo destas.

3.1.1 Reagentes e soluções

Realizou-se a preparação de seis soluções padrões contendo quatro metais: alumínio, cobre, ferro e zinco, com concentrações de 0,5; 2; 4; 6; 8 e 10 mg/L. Em sequência preparou-se as seguintes soluções para posterior batelada de testes: solução de NaOH 0,1N, solução de Na₂CO₃ 0,1N, solução de NaHCO₃ 0,1N, solução de HCl 0,1 N, solução de NaCl 0,1 N e solução de NaCl 0,01 N.

3.2 ENSAIOS REALIZADOS

Para realização de cada ensaio seguiu-se uma norma ou referência de acordo com o necessário, para segurança e confiabilidade dos resultados.

3.2.1 Umidade Total

A metodologia de execução do ensaio de umidade total e do cálculo necessário foi baseado na norma da ASTM D 3173 (*American Society for Testing and Materials*), sendo assim, pesou-se em um cadinho metálico exatamente 1g do material em suas condições ambiente após a moagem, para em seguida levá-lo à estufa, durante uma hora, à temperatura de 105 °C.



3.2.2 Perda ao fogo

Para a realização do ensaio de perda ao fogo, bem como execução do cálculo seguiu-se a CEMP 120 (Comissão de Estudos de Matérias-Primas). Secou-se a amostra na estufa entre 105 e 130°C, até que a mesma apresentou constância de massa, em seguida pesou-se aproximadamente 1g da amostra em um cadinho de porcelana e levou-se o mesmo para calcinação em um forno mufla à 950° C, deixando a amostra durante o período de uma hora. O resultado é expresso em porcentagem e é feito por meio da Eq. (1).

$$PF (\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} *100 \tag{1}$$

Onde:

PF = Perda ao fogo (%);

M₁= Massa da amostra crua (g);

M₂= Massa da amostra calcinada (g);

3.2.3 Caracterização dos grupos superficiais ácidos

Esta metodologia de execução bem como a realização de todos os cálculos a partir de fórmulas foi baseada em Faria; Orfão e Pereira (2004), para tanto, utilizouse oito erlenmeyers de 250 mL cada, sendo que quatro desses foram utilizados com as soluções em contato com a farinha, e os outros quatro foram utilizados para o branco (no caso sem o sólido).

As soluções utilizadas no ensaio possuem concentrações iguais a 0,1N, sendo estas, hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCI), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃), respectivamente.

O quarteto destinado às soluções de contato com a farinha foi identificado como A1, A2, A3 e A4. Já os quatro designados ao branco foram identificados como B1, B2, B3 e B4. No conjunto A, colocou-se aproximadamente 10g da farinha da casca de banana em cada erlenmeyer.

Foi utilizado 50 mL das soluções em cada frasco, e estas foram dispostas da seguinte forma: NaOH nos frascos A1 e B1, Na₂CO₃ nos frascos A2 e B2, NaHCO₃



nos frascos A3 e B3 e HCl nos frascos A4 e B4. Em seguida, deixou-se em contato durante 24 horas, com agitação a cada 20 min, em temperatura ambiente e constante.

Após o tempo de contato, filtrou-se as soluções em papel filtro (faixa rápida) e retirou-se uma alíquota de 10 mL de cada filtrado para realização da titulação, a mesma seguia a seguinte ordem:

- Soluções com NaOH (A1 e B1) precisam ser tituladas com solução de HCI 0,1N até o ponto de viragem, visualizado pelo uso do indicador de fenolftaleína, pH de aproximadamente 8,3;
- Soluções com Na₂CO₃ (A2 e B2) e NaHCO₃ (A3 e B3) devem ser tituladas com solução de HCl 0,1N até o ponto de viragem, sendo este visualizado pela mudança de cor do indicador vermelho de metila, pH de aproximadamente 4,2;
- Soluções com HCI (A4 e B4) foram tituladas com solução de NaOH 0,1N,
 com a utilização do indicador de fenolftaleína até o ponto de viragem, com pH de aproximadamente 8,3;

Com estes dados é possível descobrir as massas do titulante e da solução necessárias na titulação. Por meio da Eq. (2), faz-se os cálculos para todas as amostras e brancos postos em contato, para possíveis medições de possíveis interferentes.

$$MN_{Titulante} = \frac{N_{Solução} + Eg_{Solução} \times V_a \times PM_{Titulante}}{Eg_{Titulante} \times PM_{Solução}}$$
(2)

Onde:

MN_{Titulante} = massa do titulante necessária (eg);

N_{Solução} = normalidade da solução a ser titulada (eg/L);

Egsolução = equivalente grama da solução a ser titulada (g/eg);

V_a = volume de solução (L);

PM_{Titulante} = peso molecular do titulante (g/mol);

Eg_{Titulante} = equivalente grama do titulante (g/eg);

PM_{Solução} = peso molecular da solução (g/mol).

Fazendo-se este cálculo para todas as soluções, tem-se as massas de titulantes necessárias para cada neutralização, em seguida com o auxílio da Eq. (3), pode-se descobrir as massas de titulantes encontradas.



$$ME_{Titulante} = N_{Titulante} \times V_{Titulante}$$
 (3)

ME_{Titulante} = massa do titulante encontrada (eg);

V_{Titulante} = volume de titulante utilizado (L);

N_{Titulante} = normalidade da solução titulante (N).

E por fim, com a diferença de massas encontra-se o delta (Δ), que é calculado pela Eq. (4).

$$\Delta_{\text{Solução}} = \text{MN}_{\text{Titulante}} - \text{ME}_{\text{Titulante}} \tag{4}$$

Onde:

 $\Delta_{\text{Solução}}$ = massa de equivalente grama da solução (Eg);

MN_{Titulante} = massa do titulante necessária (g/g);

 $ME_{Titulante}$ = massa do titulante encontrada (g/g).

Para a descoberta dos grupos mais predominantes necessitou-se o cálculo descontando o branco de cada solução, utilizando a Eq. (5).

$$N^{\circ}_{\text{Grupos superficiais}} = \frac{\Delta_{\text{Solução}} - \Delta_{\text{Branco}}}{m_{a}}$$
 (5)

Onde:

N°_{Grupos superficiais} = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

 $\Delta_{\text{Solução}}$ = massa de equivalente grama da solução (Eg);

 Δ_{Branco} = massa de equivalente grama do branco da solução correspondente (Eg); m_a = massa de sólido utilizada no experimento ((descontando a umidade)) (g).

Sendo assim, a fim de descobrir o número de grupos superficiais ácidos utilizou-se a solução 1, para o cálculo do número de grupos de ácidos carboxílicos e lactonas utilizando-se as soluções 2 e 3, em relação ao número dos grupos básicos é empregado o cálculo na solução 4, e com estes pode-se calcular outros compostos presentes, conforme esquema a seguir:

- Acidez total da superfície, mEq. Gr/g pela Eq. (6):



$$N^{\circ}$$
 Grupos superficiais = $\frac{\Delta 1_{amostra} - \Delta 1_{branco}}{m_a}$ (6)

N° Grupos superficiais = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

Δ1_{amostra} = massa de equivalente grama da solução 1 (Eg);

 $\Delta 1_{branco}$ = massa de equivalente grama do branco da solução 1 correspondente (Eg); m_a = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).

- Ácidos carboxílicos e lactonas, mEq. Gr/g pela Eq. (7):

$$N^{\circ}_{\text{Grupos superficiais}} = \frac{\Delta 2_{\text{amostra}} - \Delta 2_{\text{branco}}}{m_{\text{a}}}$$
 (7)

Onde:

N° Grupos superficiais = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

Δ2_{amostra} = massa de equivalente grama da solução 2 (Eg);

 $\Delta 2_{branco}$ = massa de equivalente grama do branco da solução 2 correspondente (Eg); m_a = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).

- Ácidos carboxílicos, mEq. Gr/g pela Eq. (8):

$$N^{\circ}$$
 Grupos superficiais = $\frac{\Delta 3_{amostra} - \Delta 3_{branco}}{m_a}$ (8)

Onde:

N° Grupos superficiais = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

 $\Delta 3_{amostra}$ = massa de equivalente grama da solução 3 (Eg);

 $\Delta 3_{branco}$ = massa de equivalente grama do branco da solução 3 correspondente (Eg); m_a = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).

- Lactonas, mEq. Gr/g pela Eq. (9):



$$N^{\circ}$$
 Grupos superficiais = $\frac{\Delta 2_{amostra} - \Delta 3_{amostra}}{m_a}$ (9)

N° Grupos superficiais = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

 $\Delta 2_{amostra}$ = massa de equivalente grama da solução 2 (Eg);

Δ3_{amostra} = massa de equivalente grama da solução 3 (Eg);

m_a = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).

- Compostos fenólicos totais, mEq. Gr/g pela Eq. (10):

$$N^{\circ}$$
 Grupos superficiais = $\frac{\Delta 1_{amostra} - \Delta 2_{amostra}}{m_a}$ (10)

Onde:

N° Grupos superficiais = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

Δ1_{amostra} = massa de equivalente grama da solução 1 (Eg);

Δ2_{amostra} = massa de equivalente grama da solução 2 (Eg);

ma = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).

- Basicidade total da superfície, mEq. Gr/g pela Eq. (11):

$$N^{\circ}$$
 Grupos superficiais = $\frac{\Delta 4_{amostra} - \Delta 4_{branco}}{m_a}$ (11)

Onde:

N° _{Grupos superficiais} = quantidade de grupos superficiais (mEg/g);

 $\Delta 4_{amostra}$ = massa de equivalente grama da solução 4 (Eg);

 $\Delta 4_{branco}$ = massa de equivalente grama do branco da solução 4 correspondente (Eg); m_a = massa de sólido utilizada no experimento (descontando a umidade) (g).



3.2.4 Ponto de carga zero

Para realização deste ensaio e de todos os cálculos necessários adaptouse da metodologia de Regalbuto e Robles (2004), então utilizou-se quatorze erlenmeyers para o teste de ponto de carga zero, dividiu-se estes em duas etapas, uma com sete erlenmeyers onde foi colocado 50 mL da solução padronizada de NaCl 0,1N e outra com os sete restantes onde colocou-se 50 mL da solução de NaCl 0,01N.

Adicionou-se aproximadamente 0,1g de sólido em cada um dos quatorze frascos e manteve-se o frasco bem fechado com um plástico filme, para evitar a entrada de gás carbônico (CO₂) e oxigênio. Em seguida ajustou-se o pH das soluções com o auxílio dos reagentes preparados e padronizados, HCl 0,1N ou NaOH 0,1N, para obter-se os seguintes valores de pH: 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0 e 10.0 em ambos os testes e anotou-se os valores inicias atingidos.

Deixou-se em contato durante 24h, à temperatura ambiente constante e com agitação a cada 20 min. Após o período de contato, foi filtrado as amostras, com papel filtro (faixa rápida) e mediu-se o pH de equilíbrio.

3.2.5 Ensaios de contato em batelada com os metais (Al, Cu, Fe e Zn)

Na execução dos ensaios de contato, assim como na formulação de cálculo dos resultados seguiu-se a metodologia de Garcia; Silva e Ilharco (1998), sendo assim, separou-se doze erlenmeyers, em seis destes colocou-se aproximadamente 10g da farinha da casca de banana, e os outros seis utilizou-se para medição dos brancos.

Nomeou-se o primeiro conjunto, o qual contém sólido, de "A", e o segundo conjunto de "B", e distribuiu-se as concentrações. Colocou-se em ambos os conjuntos, 100 mL de cada uma das concentrações em seu respectivo frasco.

Em seguida ajustou-se o pH de todos os testes, com auxílio das soluções de HCl e NaOH, para aproximadamente 9, visto que esse foi o de melhor resultado no ensaio de PCZ.

O cálculo para avaliação da capacidade adsortiva da FCB, no equilíbrio da solução em batelada, dá-se pela diferença entre o conteúdo inicial e final de cada metal na solução, conforme Eq. (12).



$$Q_e = \frac{V.(C_0 - C_f)}{W} \tag{12}$$

Qe = capacidade adsortiva (mg/g);

V = volume de solução (L);

 C_0 = concentração inicial do componente (mg/L);

C_f = concentração final do componente (mg/L);

W = massa de sólido desconsiderando a umidade (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tópico de apresentação dos pontos decorrentes da pesquisa, bem como suas explicações e conclusões.

4.1 ENSAIOS UMIDADE TOTAL, PERDA AO FOGO, DRX E FRX

Durante todos os ensaios utilizou-se a mesma fonte primária da farinha, não alterando as propriedades ou quantidades distintas das cascas de banana em qualquer uma das etapas.

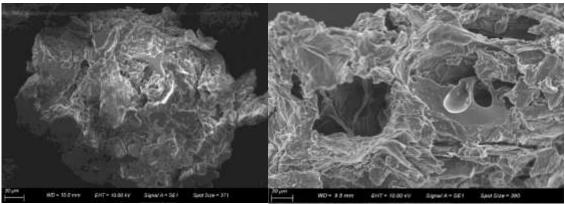
Com a amostra "in natura" realizou-se o ensaio de umidade total onde obteve-se o resultado de 96,13 %, pois apesar da secagem para realização do ensaio, segundo Paiva (2001), "a total eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras contidas na casca da banana".

Em seguida a amostra foi encaminhada para realização da análise MEV, onde pôde-se notar que a amostra apresenta uma superfície bem desregular e cheia de entranhas, sendo atribuídas à essas a responsabilidade de adsorver íons.

Por meio da Fig. 2 é possível observar a característica citada, assim como na Fig. 3, pode-se notar as mudanças superficiais da partícula ocasionadas pelo contato da farinha com as soluções de metais.



Figura 2: Imagem da partícula ampliada 1000x, antes e após o contato com metais.



Fonte: Do autor (2018)

No ensaio de DRX observou-se que a amostra não apresenta nenhuma fase cristalina que pudesse ser identificada, ou seja, todos os compostos presentes na amostra apresentam estrutura amorfa, sem arranjo definido, conforme pode ser visto na Fig. 3.

A partir desta informação, bem como da composição de todos os possíveis grupos presentes na superfície da casca, pôde-se definir o conjunto de elementos a ser analisado no FRX, para verificação de quantidades.

Por meio do difratograma é possível perceber que a amostra apresenta um background próximo à 20° no eixo 20, e de acordo com Ndabigengensere, Narasiah



este aspecto é característico de materiais amorfos onde o estado desarranjado das moléculas produzem bandas dispersas".

Após, foi realizado a queima para a análise de perda ao fogo (PF), as amostras diminuíram consideravelmente de volume, conforme pode ser observado na Fig. 4, isso explica o porquê de seu resultado de 90,05% de PF. Esperava-se um resultado alto, devido a quantidade de matéria orgânica presente na amostra, o mesmo vale para a alta porcentagem de umidade total que esta possui.

Figura 4: Cadinhos antes e após ensaio de PF.



Fonte: Do autor (2018)

Após a identificação da estrutura da partícula de FCB, partiu-se para o ensaio de FRX, que é uma técnica analítica multielementar usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras (SHIMADZU, 2013), seus resultados estão expressos na Tab. 1.

Tabela 1: Resultados de FRX

Elemento	Teor (%)
K	35,046
Si	12,625
Ca	6,548
Р	2,815
Mg	3,798
Al	2,756

Fonte: Do autor (2018)

Nota-se que o valor de potássio que representa 35,046% do total da amostra se sobressai à todos os outros elementos, seguido de silício que possui teor de 12,625% e de cálcio com 6,548%. É necessário o conhecimento das quantidades de componentes presentes na casca para posterior análise nos resultados. Deve-se levar em consideração as características naturais do material.



É de conhecimento público o quão rica em potássio é a banana, nota-se através deste estudo, que este é também um dos principais minerais na casca da fruta.

É possível quantificar esses elementos devido à metodologia estar baseada na produção e detecção de raios-X característicos, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raio-X ou gama, com energias apropriadas (SHIMADZU, 2013; GOLDSTEIN, 1975).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS SUPERFICIAIS DA PARTÍCULA

O procedimento baseou-se na identificação dos grupos superficiais ácidos presentes na superfície da farinha, entre eles ácidos carboxílicos, lactonas e compostos fenólicos, a partir da neutralização dos mesmos com NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃, enquanto o número de sítios básicos é determinado pela neutralização com HCl que reagiu com o sólido (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL et. al, 2014).

Na Tab. 2, pode-se entender as condições em que foi colocado as amostras para realização dos cálculos.

Tabela 2: Condições de contato para caracterização.

Identificação Amostra	Solução do frasco	Normalidade da solução (Eg/g)	Peso de sólido (g)	pH inicial	pH final	Reagente de titulação	Volume do Titulante (mL)
A1	NaOH	0,109	10,0000	7,69	-	HCI	0,00
A2	Na ₂ CO ₃	0,103	10,0000	7,91	4,25	HCI	10,90
A3	NaHCO₃	0,105	10,0002	7,93	4,25	HCI	13,40
A4	HCI	0,103	10,0003	4,24	8,31	NaOH	11,0
B1	NaOH	0,109	-	13,06	8,15	HCI	9,60
B2	Na ₂ CO ₃	0,103	-	11,35	4,90	HCI	9,60
B3	NaHCO₃	0,105	-	9,15	4,89	HCI	9,40
B4	HCI	0,103	-	1,25	8,11	NaOH	11,8

Fonte: Do autor (2018)

Conforme observa-se na Tab. 2, a solução "A1" que contém a solução de NaOH, apresenta valor de pH inicial igual a 7,69, e esta deveria ser titulada com HCl até seu ponto de viragem em um pH de 8,3. Como o titulante é ácido isso não foi passível de execução. Esta divergência ocorreu nas duas repetições feitas para realização do ensaio, o que sugere ser uma característica de modificação já promovida pelo contato com a FCB.



As reações de neutralização recorrentes dos contatos podem ser observadas, conforme Reações (1), (2), (3) e (4), sendo estas representantes das soluções 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

$$NaOH + HCI \rightarrow NaCI + H_2O \tag{1}$$

$$Na_2CO_3 + 2HCI \rightarrow 2NaCI + CO_2 + H_2O$$
 (2)

$$NaHCO_3 + HCI \rightarrow NaCI + CO_2 + H_2O$$
 (3)

$$HCI + NaOH \rightarrow NaCI + H_2O$$
 (4)

Em todas as reações nota-se o aparecimento de moléculas de água e de sal (NaCl), em seus produtos. Também é perceptível a formação de gás carbônico, sendo este o responsável pelas "bolhinhas de ar" encontradas durante o experimento, conforme pode-se ver um exemplo na Fig. 5.

Figura 5: Exemplificação da reação formando CO₂.



Fonte: Do autor (2018)

Por meio dos dados obtidos na Tab. 2, pôde-se calcular as variáveis de massas necessárias e encontradas dos titulantes e soluções, bem como seus deltas (Δ). Os valores estão dispostos na Tab. 3.

Para a verificação dos tipos de grupos superficiais utilizou-se os dados da Tab. 3 para realização dos cálculos, conforme fórmulas das Eq. (6) a (9), os valores obtidos estão representados na Tab. 4.



Tabela 3: Valores das variáveis calculadas.

Identificação da Solução	Solução Titulante	MN _{Titulante} (g/g)	ME _{Titulante} (g/g)	Δ _{Solução} (Eg)	M _a (g)
A1	HCI	1,0870	0	1,0870	0,3870
A2	HCI	1,0298	0,0011	-0,0874	0,3870
A3	HCI	1,0500	0,0013	-0,3235	0,3870
A4	NaOH	1,0250	0,0011	-0,1707	0,3870
B1	HCI	1,0870	0,0009	0,1030	-
B2	HCI	1,0300	0,0009	0,0460	-
B3	HCI	1,0500	0,0009	0,0865	-
B4	NaOH	1,0250	0,0012	-0,2577	

Fonte: Do autor (2018)

Tabela 4: Números de cada grupo superficial.

Identificação do grupo superficial	N° Grupos superficiais (mEg./g)		
Acidez total da superfície	2,54		
Ácidos carboxílicos e lactonas	0,22		
Ácidos carboxílicos	-0,85		
Lactonas	-1,06		
Compostos fenólicos totais	0,21		
Basicidade total da superfície	3,39		

Fonte: Do autor (2018)

Para determinação específica dos grupos de ácidos carboxílicos e lactonas presentes na superfície do sólido, utilizou-se o Na₂CO₃ para neutralizá-los, sendo que o número destes grupos presente na superfície é nulo ou relativamente baixo, o que indica que o farinha não possui características de adsorção para estas funções (BARBOSA, 2013).

E o NaHCO₃, neutralizou somente os ácidos carboxílicos. O número de sítios básicos é determinado pela quantidade de HCI que reage com o sólido (BARBOSA, 2013).

4.3 ENSAIO DE PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Segundo Paníagua (2015), "os grupos funcionais da superfície da FCB podem ganhar ou perder prótons, ocasionando uma variação da carga superficial com a variação de pH". Observa-se este comportamento nas partículas por meio dos resultados expressos nas Tab. 5 e Tab.6.



Tabela 5: Informações PCZ com NaCl 0,1N.

рН	Identificação	Peso de	рН	pH final			
requerido	Amostra	sólido (g)	ajustado	(24h)			
4,0	A1	0,1014	4,03	5,63			
5,0	A2	0,1023	5,00	4,70			
6,0	A3	0,1004	6,07	5,82			
7,0	A4	0,1020	7,00	8,14			
8,0	A5	0,1014	8,13	7,85			
9,0	A6	0,1007	9,00	8,04			
10,0	A7	0,1001	10,05	7,78			

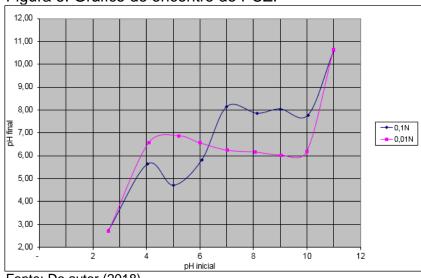
Fonte: Do autor (2018)

Tabela 6: Informações PCZ com NaCl 0,01N

pH requerido	Identificação Amostra	Peso de sólido (g)	pH ajustado	pH final (24h)
4,0	B1	0,1009	4,08	6,56
5,0	B2	0,1004	5,20	6,87
6,0	B3	0,1015	6,00	6,56
7,0	B4	0,1006	7,01	6,24
8,0	B5	0,1009	8,06	6,16
9,0	B6	0,1007	9,02	6,03
10,0	B7	0,1006	10,00	6,19

Fonte: Do autor (2018)

Figura 6: Gráfico de encontro do PCZ.



Fonte: Do autor (2018)

É possível notar que em ambas as soluções as partículas apresentam resultados similares de proporcionalidade, onde o pH do ponto de carga zero está na região de neutralidade entre 6 e 7, e pode-se observar melhor sua variação no gráfico exposto na Fig. 6.



Pode-se perceber a grande variação nas inclinações das curvas, e onde há o encontro das duas é o considerado ponto de equilíbrio. Neste ponto, as cargas positivas e negativas da superfície do adsorvente se anulam (PANÍAGUA, 2015).

Assim, entende-se que em pH acima de 7, o sólido adsorvente possui superfície negativamente carregada, possuindo capacidade adsortiva de espécies positivamente carregadas. Já em pH abaixo de 6 a superfície das partículas da farinha carrega-se positivamente tendo assim a tendência de adsorção de espécies negativas (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005).

4.4 ENSAIOS DE CONTATO EM BATELADA

Na realização do ensaio de contato, ajustou-se as soluções padrões para um pH acima de 9, obedecendo o resultado anterior de PCZ. As amostras de branco, após ajustado o pH apresentaram coloração mais amarelada, e se intensificou nas amostras com concentrações maiores.

As concentrações obtidas para o branco e dos testes de contato após o tempo de 24 horas do ensaio, podem ser observadas nas Tab. 7 e Tab. 8.

Tabela 7: Concentrações 0,5 – 4 mg/L dos Brancos/Amostras.

wetai	Concentração das amostras					
	0,5 mg/L		2,0 mg/	2,0 mg/L		/L
	B1	A1	B2	A2	В3	A3
Al	0,278	0,211	1,620	0,708	2,402	1,548
Cu	0,288	0,000	1,796	0,126	3,716	0,250
Fe	0,459	0,138	2,481	0,347	3,815	0,646
Zn	0,350	0,741	1,669	1,307	3,252	1,782

Fonte: Do autor (2018)

Tabela 8: Concentrações 6 – 10 mg/L dos Brancos/Amostras.

wetai		Concentração das amostras						
	6,0 mg/L		8,0 mg/	8,0 mg/L		g/L		
	B4	A4	B5	A5	В6	A6		
Al	4,441	2,377	6,558	3,294	8,637	3,732		
Cu	5,560	0,471	7,700	0,659	9,518	0,852		
Fe	5,818	0,893	7,810	1,208	9,681	1,431		
Zn	4,852	2,109	7,178	2,865	8,910	3,159		

Fonte: Do autor (2018)



A medida de potencial de adsorção da farinha pôde ser observada por meio dos seus resultados de contato com as soluções de concentrações conhecidas, sendo assim, a partir das Tab. 7 e Tab. 8, calculou-se a quantidade de metal adsorvida e sua respectiva porcentagem de remoção, os valores podem ser encontrados na Tab. 9.

Tabela 9: Quantidade de remoção de metais.

Metal	Concentração das amostras						
(%)	0,5 mg/L	2,tr0 mg/L	4,0 mg/L	6,0 mg/L	8,0 mg/L	10,0 mg/L	
Al	*0,00	56,30	35,55	46,48	49,77	56,79	
Cu	100,00	92,98	93,27	91,53	91,44	91,05	
Fe	69,93	86,01	83,07	84,65	84,53	85,22	
Zn	*0,00	21,69	45,20	56,53	60,09	64,55	

^{*}Aplicou-se "0" nos resultados negativos, para melhor visualização de resultados. Fonte: Do autor (2018)

Para melhor visualização dos resultados aplicou-se os mesmos em um gráfico de relação entre porcentagem de concentração de cada solução versus seu potencial de remoção, conforme pode ser visto na Fig. 7.

Observa-se pela Fig. 7, que as taxas de remoção dos metais são bem positivas, o alumínio e zinco são os únicos metais a seguirem uma proporcionalidade de aumento de concentração em relação a sua percentagem de remoção. Esse aumento na remoção dá-se pela carga eletronegativa que os dois elementos possuem, sendo os únicos dos quatro metais postos em contato, quem mantêm seus números de oxidação (NOX) inalterados, independentemente do composto formado na dissociação (OLIVEIRA, 2011).

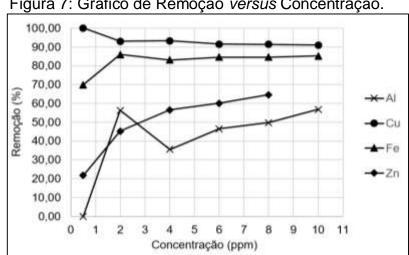


Figura 7: Gráfico de Remoção *versus* Concentração.

Fonte: Do autor (2018)



Os metais cobre e ferro mantiveram-se em equilíbrio numa taxa bem favorável de 80 a 90%, e de acordo com o gráfico a tendência de continuar nessas taxas são visíveis. A leve queda de adsorção ocorrida após a concentração de 2 mg/L, ocorre por que os metais possuem carga de ânions variadas, e com possibilidade de oxidações, dependendo do composto formado, e do pH do meio em que estão, ocorre uma influência consideravelmente grande em suas cargas elétricas formadas, modificando assim sua adsorção pela farinha (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Liu et al. (2012), o aumento da temperatura de secagem da casca de banana pode melhorar significativamente seus resultados adsortivos, assim como a modificação de sua partícula com soluções ácidas, que aumentam os poros de sua camada superficial.

CONCLUSÕES

Por meio deste estudo, considerando as condições de pH, temperatura, massa e volume de reagente à que foram expostos os ensaios deste trabalho, constatou-se que é possível e viável a aplicação da farinha da casca de banana como um auxílio na remoção de alguns poluentes metálicos. Para que o sólido adquira poder de adsorção com diferentes espécies químicas, sugere-se que sejam feitos novos cálculos para verificação do potencial da FCB. Outra alternativa seria as repetições de retro lavagem para reuso desta farinha.

Sua eficiência de remoção para alguns metais é bastante positiva como por exemplo, o cobre e o ferro que sua maior taxa de remoção foi de 100% e 86,01%, respectivamente. Isso pode ser explicado pelo meio em que foi colocado a farinha, este sendo básico tende a favorecer a adsorção, conforme identificado no ensaio de ponto de carga zero que este varia entre 6 e 7.

E esta condição básica pode ser um meio facilitador também para outras espécies metálicas, onde a reação dos mesmos podem observa-se na situação do alumínio e zinco que apresentam taxas de adsorção estáveis, com tendência ao aumento, já que nas condições de análises desta pesquisa seu potencial já evidenciou 60% de remoção.

Como a principal vantagem deste processo, tem-se o uso de um resíduo normalmente não aplicável, em algo benéfico ao meio ambiente. Tanto por refrear seu



descuidado descarte no meio, quanto por agregar valor à venda, auxiliando na economia do país.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Tanweer; MOHAMMED, Danish. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 330-348, 2018.

APEEL, Chip; MA, Lena Q.; RHUEL, R. Dean; KENNELLEY, Elizabeth. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.

AYRANCI, Erol; HODA, Numan; BAYRAM, Edip. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005.

BARBOSA, Priscila dos Reis Martins. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água.** 2013. 89f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BHATTACHARYYA, Debangsu; LIMA, Fernando. **Adsorption Theory and Contactor Design**. Criciúma: Process simulation applied to post-combustion CO₂ capture using ASPEN ONE, 2018. 45 slides, color.

BONIOLO, Milena Rodrigues. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 107 f., 2008.

CAROLIN, C. Femina; KUMAR, Ponnusamy Senthil; SARAVANAN, Anbalagan; JOSHIBA, G. Janet; NAUSHAD, Mu. Efficent techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017.

EMBRAPA. **Cultivares**. Disponível em:

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_35_41020068055.html, Acesso em: 02 de abril de 2018.

FARIA, P.C.C.; ORFÃO, José J. Melo; PEREIRA, Manuel Fernando. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v.38, n.8, p. 2043-52, 2004.

FRANCO, Carolina Cardoso; CASTRO, Miriã Moreira; WALTER, Maria Elena. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maça na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitários de Belo Horizonte. **Exacta**, v.8, n. 1, p. 1-17, 2015.



GARCIA, Ana Rosa; SILVA, José Lopes; ILHARCO, Laura M. Chemical adsorption of acetic acid and deuterated acetic acid on Ru(0001), by RAIRS. **Surface Science**, v.415, p. 183-193, 1998.

GOLDSTEIN, J.I. **Practical Scanning Eléctron Microscopy**. New York. Plenum Press. 1975. 582p.

LIU, Cong; NGO, Hao Huu; GUO, Wenshan; TUNG, Kuo-Lun. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 349-354, 2012.

MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz; MADEIRA, Vivian Stumpf; JOSÉ, Humberto Jorge et al. **Compósito granular para remoção de contaminantes em águas e processos para a produção dos mesmos**. Patente Depósito, 2004. Disponível em: https://www.escavador.com/patentes/417435/composito-granular-remocao-contaminantes-em-aguas-processos-producao-mesmos>. Acesso em: 09 de abril de 2018.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Florianópolis: Imprensa Universitária, 2014.

NDABIGENGESERE, Anselme; NARASIAH, K. Subba; TALBOT, Brian G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, p. 703 -710, fev. 1995.

OLIVEIRA, Robson Caldas de. Biossorção de terras-raras por Sargassumsp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas. 2011.190 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2011.

PAIVA, Jane Maria Faulstich de. Compósitos de Matrizes Termorrígidas Fenólicas e Lignocelulósicas reforçadas com Fibras Vegetais. 2001. 266f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

PANÍAGUA, Cleiseano Emanuela da Silva. O uso da farinha da casca de banana in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 92 f., 2015. Disponível em: https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17437/1/UsoFarinhaCasca.pdf>. Acesso em: 04 de abril de 2018.

REGALBUTO, John; ROBLES, Jaime. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004. Disponível em: https://amrel.bioe.uic.edu/NSFREU2004/Reports2004/Jaime%20Robles_Final%20Report.pdf. Acesso em: 20 de setembro de 2018.



SHIMADZU. Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer EDX-7000, 24p. 2013

SOUSA, Dennis Dantas. **Produção e avaliação da farinha da casca de banana como bioadsorvente na remoção de corantes têxteis em águas residuárias**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, 85 f., 2015.

VIEIRA, Lédio Maria. Brasil é o terceiro maior produtor de banana. **Campo e Negócio**, Santa Catarina, jan. 2018. Disponível em: http://www.revistacampoenegocios.com.br/brasil-e-o-terceiro-maior-produtor-de-banana/>. Acesso em: 06 de abril de 2018.

VIZU, Juliana de Fátima; GERVÁSIO; Ana Karina Nicola; ALVES, Edmar da Costa; SILVA, Belami Cassia da. Aproveitamento do Resíduo Orgânico da Casca de Banana na Elaboração de Doces em Pasta. Seminário de iniciação científica, 2012.

ZHANG, Xiaoyue; ZHAO, Xinqing; WAN, Chun; CHEN, Bailing; BAI, Fengwu. Efficient biosorption of cadmium by the self-flocculating microalga Scenedesmus obliquus AS-6-1. **Algal Research**, v. 16, p. 427-433, 2016.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha mãe e meu padrasto pelo apoio e paciência dignados a mim neste período. Aos laboratórios SATC (LABSATC), da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), por disponibilizar a estrutura e os materiais para o desenvolvimento do estudo. A minha orientadora pela dedicação e também à todos os colaboradores e estagiários do LAQUA, pelo auxílio na execução das análises.